ALKYLPEROXYDE UND OZONIDE

STUDIEN ÜBER PEROXYDISCHEN SAUERSTOFF

VON

DR. ALFRED RIECHE

PRIVATDOZENT FÜR CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ERLANGEN

MIT 14 ABBILDUNGEN

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1931

kommen. Sie ist nicht so sehr eine Monographie, die nur objektiv und vollständig die Tatsachen wiedergibt, wie sie in der Literatur veröffentlicht worden sind, vielmehr soll sie eine kritische Studie über peroxydischen Sauerstoff vornehmlich auf Grund seines Verhaltens in seinen Alkylverbindungen sein. Das sei besonders im Hinblick auf die Auswahl des Stoffes und die häufig erfolgte Stellungnahme gegenüber den Anschauungen anderer Autoren hervorgehoben. Dabei will ich aber gern zugeben, daß in manchen Fällen die von mir gegebene Deutung durch eine andere, nicht minder berechtigte ersetzt werden könnte.

Es liegt in der Natur einer kritischen Darstellung, daß auch Verbindungen und Reaktionen, die zu dem Hauptthema irgendwie in Beziehung stehen, möglichst häufig herangezogen und hineingearbeitet werden, um sie gegebenenfalls von einem besonderen Standpunkt aus zu beleuchten. Man möge dies dem eigentlichen Zweck der Arbeit zugute halten: ein System der peroxydischen Alkylverbindungen zu geben, kritisch zu ordnen und zu sichten, Parallelen zu ziehen und Zusammenhänge aufzufinden. Wo in den Angaben der Literatur besondere Lücken klafften, wurde häufig versucht, diese durch eigene orientierende Untersuchungen zu schließen.

Die Entstehung der Broschüre aus einer Habilitationsschrift bringt es mit sich, daß meine eigenen Untersuchungen eine ausführlichere Berücksichtigung gefunden haben, als ihnen, gemessen an ihrem Wert, vielleicht zukommt. Damit soll aber keineswegs zum Ausdruck gebracht werden, daß ich ihnen eine größere Bedeutung beimesse als den Untersuchungen anderer Autoren.

Aus Rücksicht auf den gebotenen Raum konnte nicht das ganze Gebiet der organischen Peroxyde abgehandelt werden. Während die Besprechung der einzelnen Acylperoxyde fast ganz unterbleiben mußte, habe ich mich bemüht, die gesamte über Alkylperoxyde erschienene Literatur zu berücksichtigen. Damit ergab sich aber auch die Notwendigkeit der Behandlung der peroxydischen Verbindungen, die durch Autoxydation oder durch Ozon entstehen. Auch dem Hydroperoxyd und den peroxydischen Verbindungen der Schwefelsäure, besonders ihren optischen Eigenschaften wurden einige Kapitel gewidmet, da diese Körper in naher Beziehung zu den Alkylperoxyden stehen. Wenn ich in

der Abhandlung gern Elektronenformeln verwendet habe, so möge dies als Versuch gewertet werden, Dinge formelmäßig zum Ausdruck zu bringen, die mit Hilfe der klassischen Valenzlehre nicht gut formuliert werden können.

Zunächst mag es Verwunderung erregen, daß an die Alkylperoxyde ein Kapitel über Ozonide angeschlossen wird. Allein die Untersuchungen der letzten Zeit haben gezeigt, daß die Einbeziehung der Ozonide berechtigt ist. Auch die Ozonide sind Alkylperoxyde, und die Abhandlung über Alkylperoxyde wäre unvollständig, wenn sie nicht auch der Ozonide ausführlich gedächte, die in ihren Eigenschaften und Umsetzungen sich engstens an jene anlehnen.

Im Gegensatz zum ersten Teil des Buches können die Kapitel über die Ozonide natürlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Hier sind nur prinzipielle Fragen der Gewinnung, Konstitution und Spaltung von Ozoniden unter neuen Gesichtspunkten behandelt worden, wie sie sich besonders aus den Untersuchungen des Verfassers ergeben haben. So bildet der Teil über die Ozonide gleichsam die Nutzanwendung der an den Alkylperoxyden gewonnenen Erkenntnisse.

Bei den Untersuchungen und bei der Bearbeitung des Stoffes unterstützte mich mein verehrter Lehrer Herr Prof. Dr. Rudolf Pummerer jederzeit durch seine Anregungen und Ratschläge und seine Kritik, wofür ich ihm meinen wärmsten Dank ausspreche. Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Günter Scheibe, der mir bei der Beurteilung und Auswertung spektroskopischer Befunde ein erfahrener und stets bereitwilliger Ratgeber war. Zu großem Dank bin ich auch Herrn Dr. Ekbert Lederle verpflichtet für einen Teil der Absorptionsmessungen und ihre theoretische Auswertung.

Die vorliegende Abhandlung erscheint zugleich in den Sitzungsberichten der Physikalisch-medizinischen Sozietät zu Erlangen. Der Herausgeber dieser Berichte, Herr Prof. Dr. Oskar Schulz, war mir bei der Drucklegung in aufopfernder Weise behilflich und stand mir jederzeit mit seinen Erfahrungen zur Seite. Für den mir gespendeten großen Aufwand an Zeit und Mühe sei ihm vielmals herzlich gedankt.

Erlangen, im Dezember 1930.

Alfred Rieche.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Die Untersuchung der Peroxyde und ihrer Umsetzungen ist immer von besonderem Reiz für den Chemiker gewesen. Die ersten umfassenden Arbeiten besonders auf dem Gebiete der organischen Peroxyde verdanken wir Adolf von Baeyer, der mit seinem Mitarbeiter V. Villiger um das Jahr 1900 die ersten Alkylperoxyde und andere Derivate des Hydroperoxyds darstellte und schon bekannte, wie z. B. die Caro'sche Säure, näher untersuchte. Er hat auch ein gewisses System in die Peroxyde gebracht, und die heutige Nomenklatur geht zum Teil auf ihn zurück.

Gerade heute sind Hydroperoxyd und seine Derivate erneut von besonderem Interesse geworden, einmal wegen ihrer Beziehungen zu biochemischen Oxydationen, wo sie als Zwischenkörper eine Rolle spielen, vor allem aber auch als Objekte für das Studium der Wirkung verschiedener anorganischer und organischer Katalysatoren. Solche Überträger, welche die Bildung von Peroxyden und ihre weitere Umsetzung bewirken, kommen in den meisten Zellen vor. Neben organischen Reaktionsvermittlern mit spezifischer Wirkung, z. B. Peroxydase, kommt hier dem Eisen eine ganz besondere und allgemeine Bedeutung zu. Eisen kommt in jeder Zelle vor. Ist dieses als Ferro-Salz schon in verschiedenster Richtung wirksam auf Peroxyde, so kann seine Wirkung in Verbindung mit bestimmten organischen Stoffen oder auch als Hilfsstoff für enzymatische Sauerstoffreaktionen bedeutend verstärkt und auch spezifisch gestaltet werden. Verschiedene Forscher haben in zahlreichen Untersuchungen die katalytische Wirkung des

Eisens studiert. Hier sei vor allem an die unter sehr umfassenden Gesichtspunkten vorgenommenen Arbeiten H. Wielands und seiner Mitarbeiter[1]) erinnert.

Wir haben im Hinblick auf die Umsetzung von Sauerstoff und Peroxyden verschiedene Wirkungen von Katalysatoren zu unterscheiden:

1. Peroxydase-Dehydrase[2])-Wirkung, wobei peroxydischer Sauerstoff in Reaktion gebracht wird, sei es durch Übertragung auf ein Substrat oder Übernahme von Wasserstoff des Substrats durch ein Peroxyd. Diese beiden Vorgänge sind nicht immer deutlich zu unterscheiden. Hierher gehört auch die Katalase-Wirkung, die nur einen, die Dehydrase-Peroxydase-Wirkung verbindenden Spezialfall darstellt, nämlich wahrscheinlich die Übertragung von Hydroperoxydwasserstoff auf Hydroperoxydsauerstoff.

2. Oxydase-Wirkung als Übertragung molekularen Sauerstoffs.

Beide Vorgänge können sich auch überlagern, indem durch Oxydase-Wirkung molekularer Sauerstoff in peroxydische Bindung gebracht und durch peroxydatische Wirkung weiter umgesetzt wird[3]).

In das Gebiet der Peroxydase-Dehydrase-Wirkung gehören vor allem die biologischen Oxydationsvorgänge, bei denen Hydroperoxyd als Zwischenprodukt eine Rolle spielt. Die diese vermittelnden Enzyme sind besonders von R. Willstätter und seinen Mitarbeitern studiert worden[4]). Die Erforschung der Wirkung des Eisens verdanken wir vor allem H. Wieland in seiner Reihe von Arbeiten über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge (a. a. O.), ferner auch O. Warburg, sowie R. Kuhn[5]). Da bei peroxydatischen Reaktionen das Auftreten von organischen Peroxyden nicht nachgewiesen und

1) Z. B. Ann. **457**, 1 (1927); **475**, 1; **475**, 19 (1929).

2) Hierunter soll nicht Enzymwirkung allein, sondern jede Katalyse mit gleichartigem Verlauf verstanden werden.

3) Vgl. auch die kritischen Betrachtungen R. Willstätters B. **59**, 1871 (1926) und seine Stellungnahme zum Eisen- und Peroxydaseproblem.

4) Ann. **416**, 21; **422**, 47; **430**, 269 (1923). Zeitschr. physiol. Ch. **130**, 281 (1923).

5) B. **59**, 2370 (1926).

wohl auch meistens nicht anzunehmen ist, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Von besonderem Interesse ist aber die Oxydase-Wirkung[1]) für die vorliegende Abhandlung, also die Aktivierung molekularen Sauerstoffs und seine Übertragung auf ein Substrat. Hier kommt es wohl immer wenigstens zur vorübergehenden Bildung von Peroxyden[2]) oder zunächst Moloxyden[2]). In einzelnen Fällen sind diese auch isoliert worden, sodaß wir uns ganz bestimmte Vorstellungen vom Verlauf einer sogenannten Autoxydation machen können[3]). Die Grundgedanken hierfür stammen von M. Traube[4]) und wurden später wiederholt experimentell bestätigt: molekularer Sauerstoff lagert sich zunächst als ganzes Molekül an. C. Engler[5]) verfolgte diesen Gedanken weiter und hat einzelne Anlagerungsprodukte isoliert und sich auch über ihre Konstitution ausgesprochen. Bei den Autoxydationen ist die katalytische Mitwirkung von Spuren von Schwermetallsalzen sehr wahrscheinlich, wenn sie auch noch nicht immer nachgewiesen wurde. Das gilt besonders für die Oxydation der Aldehyde durch Sauerstoff, wie von R. Kuhn[6]) am Beispiel des Benzaldehyds gezeigt wurde. Enthält der Benzaldehyd keine Spur Schwermetallsalz mehr, ist er auch nicht autoxydabel. Bei vielen Autoxydationen steht die Mitwirkung eines Faktors außer allem Zweifel: die Energie liefernde Wirkung des Lichtes. Hier sei nur an die Oxydation der Aethylenderivate und

1) Vgl. hierzu O. Warburg: Über die katalytischen Wirkungen der lebendigen Substanz. Berlin 1928; Naturwiss. **16**, 345 (1928). Biochem. Zeitschr. **145**, 461 (1924); **119**, 134 (1921); **136**, 266 (1923). R. Kuhn, B. **61**, 1550 (1928).

2) Von Moloxyden soll in Zukunft nur gesprochen werden, wenn es sich um labile Anlagerungsprodukte eines Sauerstoffmoleküls handelt, wobei womöglich der Sauerstoff wieder abgespalten werden kann, ohne daß das Substrat verändert wird. Erst durch Umlagerung der Moloxyde entstehen die echten, stabilen Peroxyde.

3) Eine Autoxydation kann auch unter Wegnahme von Wasserstoff des Substrats durch O_2 unter H_2O_2-Bildung vor sich gehen.

4) B. **26**, 1471 (1893).

5) Engler u. Weißberg: Krit. Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Vieweg 1904; H. **59**, 327 (1909). S. auch F. Haber, Ph. Ch. **35**, 609 (1900).

6) Kuhn und Meyer, Naturwiss. **16**, 1028 (1928).

der Äther durch molekularen Sauerstoff erinnert. Ob eine Autoxydation vor sich gehen kann oder nicht, hängt weit mehr als von den Fähigkeiten des Katalysators von der Natur des Substrates ab. Dieses muß vor allem die Fähigkeit zur Anlagerung von Sauerstoff und womöglich zur Peroxydbildung besitzen.

Hierbei treten, wie erwähnt, häufig wohldefinierte Alkylperoxyde auf, die später noch im einzelnen behandelt werden.

Das gilt zum Beispiel für das besonders interessante Peroxyd des Ergosterins[1]), das A. Windaus aus Ergosterin und Sauerstoff unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes oder auch mit sichtbarem Licht unter der sensibilisierenden Wirkung fluoreszierender Farbstoffe wie Eosin oder Chlorophyll erhielt. Hier lagert sich glatt ein Mol Sauerstoff an ein Molekül Ergosterin unter Bildung des schön kristallisierten und beständigen Ergosterinperoxyds an. Ein kristallines Peroxyd durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff zu erhalten, ist bisher nur selten gelungen.

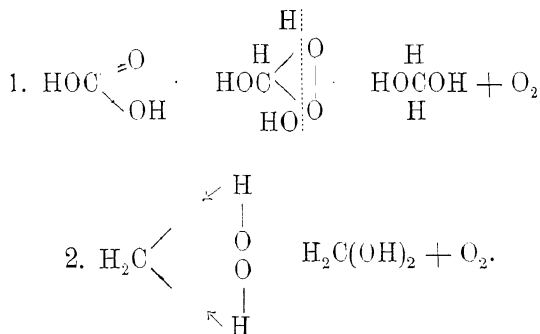
Ähnliche Oxydationen, die jedoch nicht zur Isolierung von Peroxyden führten, gelangen schon vorher K. Noack[2]) unter Mitwirkung fluoreszierender Farbstoffe. Nach seiner Ansicht beruht die photodynamische Wirkung der fluoreszierenden organischen Farbstoffe wie Eosin auf der Bildung von Peroxyden. Besonders wahrscheinlich gemacht wird dies durch die Beobachtung O. Warburgs[3]), daß die von den Pflanzen geleistete Arbeit bei intermittierender Belichtung kurzer Perioden ebenso groß ist, als wären sie dieselbe Zeit ununterbrochen belichtet worden. Es entsteht während der Belichtung genügend Überschuß an photochemischem Primärprodukt, daß dieses für den normalen Ablauf der Dunkelreaktion ausreicht. Noack[4]) deutet diesen photochemischen Primäreffekt mit der Entstehung eines Oxydationspotentials, also eines Peroxyds. Für dessen weitere Umsetzung bildet dann vermutlich die Kohlensäure den Akzeptor, wobei die Möglichkeit besteht, daß diese selbst auf eine peroxydische Stufe gehoben wird. Diese Reaktionen

1) Windaus und Brunken, Ann. **460**, 225 (1928).
2) Zeitschr. f. Botan. **12**, 273 (1920).
3) Biochem. Zeitschr. **100**, 230; **103**, 188 (1919).
4) Zeitschr. f. Botan. **17**, 481 (1925).

sind gerade mit Bezug auf den Sauerstoff-Stoffwechsel der Zelle von größter Bedeutung und verdienen eingehendes Studium. Mit dem Blattfarbstoff Chlorophyll lassen sich also kräftige Oxydase-Wirkungen erzielen. Ein zum Teil reversibler oxydatischer Effekt mit Hilfe des Blattfarbstoffs wurde von Gaffron[1]) erzielt. Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Amine bei Gegenwart von Chlorophyll beobachtete er die Bildung eines Aminperoxyds, das wohl als Moloxyd anzusehen ist. Durch katalytische Zersetzung desselben wurde der Sauerstoff wieder in Freiheit gesetzt, er war also nur lose gebunden. Das Moloxyd äußert starke Oxydationswirkungen, über seine Natur läßt sich jedoch nichts aussagen.

Alle diese Versuche stehen schon in enger Beziehung zur wichtigsten aller Reaktionen, die in ihrem ersten Teil immer noch nicht geklärt ist: der Assimilation der Kohlensäure. Der photochemische Primäreffekt führt mit großer Wahrscheinlichkeit zu einem leicht umsetzungsfähigen Peroxyd. Aber auch für den weiteren Ablauf der Reaktion unter Einbeziehung der Kohlensäure als Substrat ist wohl anzunehmen, daß diese auf eine peroxydische Stufe gehoben wird, welche unter O_2-Abspaltung zu Formaldehyd zerfällt. Es sollen hier zwei dieser rein hypothetischen Möglichkeiten formuliert werden[2]):

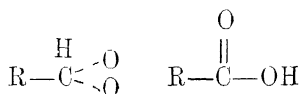
$$1.\quad HOC\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \;\cdot\; \begin{smallmatrix} & H\\ H & O\\ HOC & |\\ HO & O\end{smallmatrix} \;\cdot\; \begin{smallmatrix}H\\ HOCOH\\ H\end{smallmatrix} + O_2$$

$$2.\quad H_2C\begin{smallmatrix}\diagup\\ \diagdown\end{smallmatrix} \quad \begin{smallmatrix}\swarrow H\\ |\\ O\\ O\\ |\\ \nwarrow H\end{smallmatrix} \quad H_2C(OH)_2 + O_2.$$

Die Umlagerung der energieärmeren Kohlensäure in der ersten Reaktion zum energiereicheren Peroxyd verläuft gerade umgekehrt wie die Umlagerung der Aldehydperoxyde zu Säuren (siehe später):

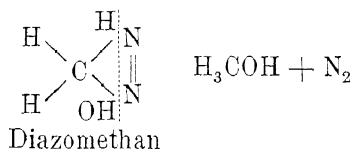
---

1) B. 60, 2229 (1927). Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.

2) Siehe dazu auch Willstätter und Stoll, S. 62, Fußnote 4. Ferner die Versuche von Thunberg, Z. physikal. Chem. **106**, 305 (1923), sowie ihre Richtigstellung: Wieland, Ann. **436**, 241 (1923).

$$R-\overset{H}{C}\lessgtr\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \qquad R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

Während bei dieser Umsetzung Energie frei wird, verbraucht die Umlagerung der Kohlensäure zum Peroxyd Energie, welche unter Vermittlung des Katalysators vom Licht geliefert wird. Die Abspaltung eines Sauerstoffmoleküls unter Mitwirkung von Wasser findet ihr Ebenbild in der bekannten Zersetzung aliphatischer Diazokörper:

$$\begin{matrix}H\diagdown & & H\diagup N \\ & C & \| \\ H\diagup & & OH\diagdown N\end{matrix} \qquad H_3COH + N_2$$

Diazomethan

Die Analogie wird noch deutlicher, wenn man bedenkt, daß auch der Sauerstoff der Peroxydgruppe sich in einem Bindungszustand befindet, der einer mehrfachen Bindung recht ähnlich ist. Der Versuch, das bei der Assimilation intermediär auftretende Peroxyd einmal synthetisieren zu können, erscheint durchaus nicht als hoffnungslos.

Gerade im Hinblick auf die eben erwähnten biologisch wichtigen Reaktionen ist eine Synthese und möglichst genaue Kenntnis aller nur denkbaren einfachsten Peroxyde durchaus erwünscht. Dasselbe gilt auch von der Valenzbetätigung der Peroxydgruppe allgemein. Die Frage nach der Möglichkeit von Isomeren besitzt hier ein ganz besonderes Interesse. So ist gerade für biologische Reaktionen eine aktive Form des Hydroperoxyds schon von Willstätter erörtert worden[1]. Mit dem Hydroperoxyd sind die Alkylperoxyde so innig verknüpft, daß es angebracht ist, in seinen Derivaten den Grundkörper selbst zu studieren. Ein Einblick in die Natur der Peroxydbindung wird uns auch einmal die Möglichkeit geben, genaueres über die verschiedenen Anlagerungsprodukte des Sauerstoffs, die wir zunächst nicht zu den echten Alkylperoxyden rechnen, wie Moloxyde und Oxozonide auszusagen. Die leichte Anlagerungsfähigkeit des Sauerstoffs, verständlich aus seiner Stellung im periodischen System, gründet sich wohl auf

1) Willstätter u. Weber, Ann. 449, 175 (1926); B. 59, 1871 (1926).

das Bestreben, seine Achterschale mit Elektronen aufzufüllen. So wird auch seine Fähigkeit, als Kette in andere Moleküle einzutreten, erklärlich, weil dadurch die Bildung vollständiger Oktette erreicht wird. Diese Eigenschaft ist auch für den Schwefel charakteristisch.

Die Atome lagern sich zusammen und füllen gegenseitig ihre Achterschale auf. So erklärt sich auch das Verhalten konstitutionell besonders begünstigter, sauerstoffhaltiger Körper, ein irgendwie aktiviertes O-Atom aufzunehmen. Dabei ist besonders an die Oxozonide zu denken, die das Sauerstoffatom auch ohne sonstige Veränderung des Moleküls wieder abgeben. Im Ozon wird sich auch ein Sauerstoffatom mit unvollständigem Oktett befinden. Wie aus der Reaktion des Ozons besonders gegen organische Körper hervorgeht, ist dieses besonders aktiv und reagiert verschieden von den beiden anderen.

Wenn man den hier nur kurz erwähnten Verbindungen und Reaktionen auch enzymatischer Art näher kommen will, so ist die genaue Kenntis der einfachen Grundkörper hierfür Voraussetzung. In diesem Sinne sollen auch die Versuche des Verfassers zur Gewinnung und Charakterisierung der verschiedenen Arten einfachster Alkyl-Peroxyde verstanden werden. Die ersten Früchte dieser genauen Kenntnis konnten bereits, wie im letzten Kapitel gezeigt wird, bei der Untersuchung über die Konstitution und Spaltung der Ozonide geerntet werden.

A. Alkylperoxyde.

Nomenklatur[1]).

Die Alkylperoxyde wie die Ozonide leiten sich alle von einem Stammkörper, dem Hydroperoxyd, ab. Wie die optische Untersuchung (siehe später) ergab, sind es wirklich echte Derivate des Hydroperoxyds, entstanden durch Ersatz von H-Atomen durch Alkyl, trotzdem das chemische Verhalten in vielen Fällen außerordentlich verschieden ist. Aber auch Carosche Säure und Perschwefelsäure sind echte Derivate des Hydroperoxyds.

---

1) Vgl. dazu Baeyer und Villiger, B. 33, 2479 (1900).

Durch Ersatz von einem H-Atom durch Alkyl entstehen dann die

Monoalkylhydroperoxyde (Alkylhydroperoxyde[1]): R—OO—H, die auch als Alkylester der Hydroperoxydsäure aufgefaßt werden können.

Durch weitere Einführung von Alkyl entstehen:

Dialkylperoxyde: R—OO—R,

auch als Dialkylester des Hydroperoxyds aufzufassen.

α-Oxyalkylhydroperoxyde:

```
  H
R—C—OO—H
  OH
```

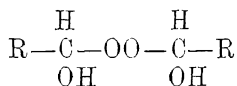
wären dann als saure Hydroperoxydmonoester der Methylenglykole (Aldehydhydrate) aufzufassen.

α-Monooxy-dialkylperoxyde:

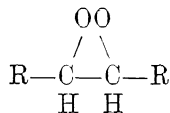
```
  H
R—C—OO—R
  OH
```

sind peroxydische Halbacetale von Aldehyden.

Dioxy-dialkylperoxyde (Bis-oxyalkylperoxyde)

```
  H       H
R—C—OO—C—R
  OH      OH
```

werden auch Dialdehydperoxydhydrate genannt[2]).

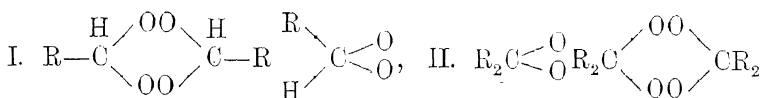
In die Reihe der Alkylperoxyde gehören auch die häufig als *Moloxyde*[3]) bezeichneten Verbindungen, die vorausgesetzt, daß ihre Formulierung richtig ist, besser als *Aethylenperoxyde* bezw. *Alkylenperoxyde* zu bezeichnen wären:

```
    OO
   /  \
R—C—C—R
  H  H
```

Schließlich sind auch die *Alkylidenperoxyde* zu erwähnen. In diese Reihe gehören auch die polymeren *Ketonperoxyde*:

1) Dialkylperoxyde werden in der Literatur öfter fälschlich als Alkylhydroperoxyde bezeichnet.

2) Vgl. auch das Kapitel über Superoxyde von A. Sonn in Houben: Die Methoden d. org. Chemie. 3. Aufl., Bd. 3, S. 376.

3) Moloxyde sind keine echten Peroxyde, vgl. Anm. 2, S. 3.

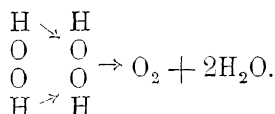
$$\text{I.}\quad R{-}\overset{H}{C}\begin{matrix}\diagup OO \diagdown \\ \diagdown OO \diagup\end{matrix}\overset{H}{C}{-}R \qquad \begin{matrix}R\diagdown \\ H\diagup\end{matrix}C{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}, \qquad \text{II.}\quad R_2C{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\; R_2C\begin{matrix}\diagup OO \diagdown \\ \diagdown OO \diagup\end{matrix}CR_2$$

Körper I wird auch Aldehyd-, Körper II auch Keton-Diperoxyd genannt.

1. Hydroperoxyd (Wasserstoffsuperoxyd).

Dieses wichtigste und seit seiner Entdeckung (1818 Thénard) am meisten untersuchte Peroxyd spielt auch in der lebenden Zelle eine Rolle (Wieland)[1]. Es ist der Sauerstofflieferant oder Wasserstoffakzeptor für peroxydatische Wirkungen, gleichzeitig findet sich in fast allen atmenden Zellen katalatisches Ferment, das ein Auftreten freien Hydroperoxyds sofort durch Zerstörung hindert. Das Hydroperoxyd sei hier deshalb kurz erwähnt, weil es den Ausgangskörper für fast alle Alkylperoxyde bisher darstellt. Es sind so viele Arbeiten über H_2O_2 und seine Reaktionen erschienen, daß hier nicht einmal eine vollständige Literaturzusammenstellung gegeben werden kann[2]. Hier sollen nur die Tatsachen erwähnt werden, die im Hinblick auf die Alkylperoxyde, ihren Zerfall und auf allgemeine Konstitutionsfragen der Peroxyde von Interesse sind.

Im Gegensatz zu den meisten Alkylperoxyden ist es ziemlich zersetzlich, rauhe Oberflächen, Schwermetalle oder Salze davon wirken stark beschleunigend auf den Zerfall. Besonders leicht zerfällt es aber in alkalischer Lösung.

Die Zerlegung erfolgt nach H. Wieland[3] intermolekular, indem der Wasserstoff eines Moleküls ein anderes Molekül hydriert:

$$\begin{matrix} H & \searrow & H \\ O & & O \\ O & & O \\ H & \nearrow & H \end{matrix} \rightarrow O_2 + 2H_2O.$$

Der entbundene Sauerstoff ist molekular.

1) O. Warburg glaubt nicht an das intermediäre Auftreten von Hydroperoxyd in der Zelle.

2) Ältere Literatur: L. Birkenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffsuperoxyds. Stuttgart, Enke. 1909.

3) B. 54, 2361 (1921).

Seine Leichtlöslichkeit in Äther (44 %) und Alkohol hat das Hydroperoxyd mit den Alkylperoxyden gemein, die Mischbarkeit mit Wasser mit den Alkylhydroperoxyden.

Ganz reines H_2O_2 ist nicht ganz leicht zu erhalten. Wolffenstein[1]), Brühl[2]), Spring[3]) und andere[4]) haben durch Destillieren, Ausfrieren oder Ausäthern zur Bestimmung der physikalischen Konstanten ziemlich reines Hydroperoxyd hergestellt. Ahrle[5]) stellte im Apparat von Staedel[6]) durch Ausfrieren ein 100 %iges Wasserstoffsuperoxyd her. Geringste Mengen von Wasser verändern die physikalischen Eigenschaften schon ungeheuer. Die von einzelnen Autoren beobachteten Explosionen[7]) von hochprozentigem H_2O_2 sind wahrscheinlich nicht auf die Verbindung selbst zurückzuführen, sondern auf Beimengungen organischer Peroxyde, wie sie z. B. bei der Reinigung mit Äther hineingelangt sein können. Hochprozentiges Hydroperoxyd ist nicht so explosiv wie seine Alkylderivate. Beim Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck[8]) (151 °) erleidet es zunächst ruhige Zersetzung, die sich schließlich zur Explosion steigert. Brühls reinstes Hydroperoxyd (99,48 %ig) siedete bei 69,2 ° und 26 mm. Dichte 20,4 ° : 1,4371, nNa_D : 1,40624. Erst in neuester Zeit sind in einer Reihe von Arbeiten fast alle physikalischen Konstanten reinsten Hydroperoxyds bestimmt worden.

Der Gefrierpunkt des 99,91 %igen H_2O_2 liegt bei —1,7 °. Die Dichte ist bei 0° 1,4633, bei 19,9° 1,4419[9]). Dichte des festen H_2O_2 : 1,644. Brechungsexponent des flüssigen nNa_D 22° : 1,4139.

Hydroperoxyd ist diamagnetisch[10]), (Sauerstoff paramagnetisch). Mit Wasser bilden sich Molekularverbindungen,

---

1) B. 27, 2207 (1894).

2) B. 28, 2247 (1895).

3) Z. anorg. Chem. 9, 205 (1895); 8, 424 (1895).

4) Staedel, Z. angew. Chem. 15, 642 (1902).

5) Journ. prakt. Chem. 79, 129 (1909).

6) Siehe Anm. 4.

7) Z. B. Spring, Z. anorg. Chem. 8, 428 (1895).

8) Matheson und Maass, Journ. Am. chem. Soc. 51, 674 (1929). C. 1929, I, 2289.

9) Maass und Hatscher, Journ. Am. chem. Soc. 42, 2548 (1920). C. 1921, I, 555.

10) Maass und Hatscher, Journ. Am. chem. Soc. 44, 2472 (1922). C. 1923, I, 1210.

z. B. $H_2O_2 \cdot H_2O$ mit einem Schmelzpunkt von —51°[1]), desgleichen auch mit Ammoniak[2]): $NH_3 \cdot H_2O_2$, F.P. 24,5° und mit organischen Basen vom Typus $R—NH_2 \cdot 2H_2O_2$ [3]).

Über die Konstitution des Hydroperoxyds ist viel diskutiert worden. Ein großer Teil der Forscher[4]) sieht in ihm das erste Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls, in welchem die Eigenschaften des molekularen Sauerstoffs zum Teil noch erhalten sind. Andere sehen darin eine Vereinigung zweier Hydroxylgruppen[5]).

Besonders aus den refraktometrischen Untersuchungen und der Ultraviloletta bsorption geht hervor, daß die Formel HO·OH die Bindungsverhältnisse nicht richtig zum Ausdruck bringt. Diese Dinge werden später noch ausführlich behandelt, da die Ergebnisse bei den Alkylperoxyden auch für Hydroperoxyd eine zweckmäßige Formulierung gestatten. Hier sei nur erwähnt, daß man Hydroperoxyd am besten so formuliert: H—OO—H und damit zum Ausdruck bringt, daß die Peroxydgruppe als eine Kombination zweier Sauerstoffatome

1) Maass und Herzberg, Journ. Am. chem. Soc. **42**, 2569 (1920). C. 1921, I, 555.

2) Siehe Anm. 10, S. 10.

3) Matheson und Maass, Journ. Am. chem. Soc. **51**, 674 (1929). C. 1929, I, 2289.

4) Brühl, B. **28**, 2847 (1895); **30**, 163 (1897); **33**, 1709 (1900). — Traube B. **28**, 1882. — Spring, Z. anorg. Chem. 8, 424 (1895); **9**, 205. — Schöne, A. **196**, 239 (1879). — Fr. Fischer und Wolf B. **44**, 2956 (1911). — Jul. Meyer, Journ. prakt. Chem. **72**, 292 (1905). — Hagemann, Zeitschr. Elektrochem. **21**, 493. — A. Rius, Helv. chim. act. **3**, 347. C. 1920, III, 71. — Strecker und Spitaler B. **59**, 1754 (1926). — Gilman und Adams, C. 1926, I, 219, Journ. Am. chem. Soc. **47**, 2816 (1925). — A. Rieche, B. **62**, 218 (1929). — E. Lederle und A. Rieche B. **62**, 2816.

5) Baeyer und Villiger, B. **33**, 3387 (1900); Nabl, Monatsh. **22**, 742 (1901); B. **33**, 3093, 3554 (1900). — Willstätter und Hauenstein, B. **42**, 1839 (1909). — In diesem Zusammenhang interessiert eine Arbeit von Urey, Dawsey und Rice, Journ. Am. chem. Soc. **51**, 1371 (1929), C. 1929, II, 260, die im Emissionsspektrum nicht das Molekular- oder Atomspektrum des Wasserstoffs, sondern die dem OH zuzuordnenden sogenannten Wasserbanden beobachteten. Sie schließen deshalb auf einen Zerfall nach: $H_2O_2 \rightarrow 2OH$. Bei der Röntgenphotolyse fand O. Risse neben O_2 auch H_2. Z. physikal. Chem. A **140**, 133; C. 1928, II, 14. — P. N. Raikow glaubt, daß im H_2O_2 zwei desmotrope Formen vorliegen, eine Anschauung, gegen die sich verschiedenes einwenden läßt. Z. anorg. Chem. **168**, 297 (1928).

wahrscheinlich mit gemeinsamer Elektronenhülle zu betrachten ist. Damit vermeidet man auch die für Peroxyde überhaupt nicht in Frage kommende Formulierung mit vierwertigem Sauerstoff.

Die Existenz höherer Hydroperoxyde ist vermutet worden[1]), muß aber noch als sehr fraglich erscheinen.

2. Alkylhydroperoxyde.

Die Alkylhydroperoxyde R—OOH sind besonders hinsichtlich ihrer physikalischen und Löslichkeitseigenschaften dem Hydroperoxyd noch recht ähnlich. Sie wurden bisher nur durch halbseitige Alkylierung von Hydroperoxyd mit Alkylsulfaten gewonnen. Vom Hydroperoxyd unterscheiden sie sich jedoch durch ihre schwächern oxydierenden Wirkungen und ihre hohe Explosivität. Wenn also auch die Oxydationswirkungen nicht besonders stark sind, so können sie doch durch Katalysatoren verstärkt werden. Es ist anzunehmen, daß ihr Sauerstoff auch durch Peroxydase aktiviert werden kann, wie das für Äthylhydroperoxyd bereits nachgewiesen ist[2]). Die Alkylperoxyde eröffnen neue Untersuchungsmöglichkeiten zum Studium der Peroxydasewirkung (s. auch S. 25).

In vieler Beziehung sind die Alkylhydroperoxyde viel beständiger als ihre Muttersubstanz. So sind sie in hochkonzentrierter Form in Glasgefäßen längere Zeit fast unzersetzt haltbar und zerfallen z. B. nicht so leicht katalytisch an rauhen Oberflächen und mit Alkali. Bis jetzt kennt man eigentlich nur die Eigenschaften der Alkylhydroperoxyde nebst einigen Zerfallsreaktionen. In ihrer Wechselwirkung mit anderen Stoffen sind die Verbindungen noch wenig untersucht. Hier bieten sich noch viele Untersuchungsmöglichkeiten.

a) Monomethylhydroperoxyd[3]).

Baeyer und Villiger[4]) erwähnen kurz einen Versuch zur Gewinnung dieses einfachsten aller Alkylperoxyde. Sie

1) Bach, B. **33**, 1506 (1900); Mumm, Z. physikal. Chem. **59**, 459 (1907). Thomson C. 1912, II, 1256. Siehe dagegen Zelinsky und Borissow, C. 1923, I, 643.

2) R. Willstätter, B. **59**, 1871 (1926).

3) A. Rieche und F. Hitz, B. **62**, 2458 (1929).

4) B. **34**, 738 (1901).

erkannten die hohe Explosivität der Verbindung und führten den Versuch nicht weiter fort[1]).

Durch Eintropfenlassen einer entsprechenden Menge Kalilauge in Hydroperoxyd und Dimethylsulfat unter Rühren und Kühlen mit Wasser erhält man eine verdünnte Lösung von Methylhydroperoxyd. Durch fraktionierte Destillation läßt sich zwar eine Erhöhung der Konzentration erzielen, doch gelangt man nur zu einem reinen Produkt, wenn, nachdem angesäuert wurde, destilliert wird und das Destillat dann erschöpfend mit Äther extrahiert wird[2]). Nach dem Abdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wird der ölige Rückstand mehrmals im Vakuum fraktioniert. Die letzten Anteile Wasser müssen mit wasserfreiem Kupfersulfat und durch Destillation im Vakuum über Natriumsulfat entfernt werden[3]).

Monomethylhydroperoxyd ist eine farblose Flüssigkeit von öliger Konsistenz, die im Vakuum unter geringer Zersetzung siedet und zwar bei 38 – 40° und 65 mm. Seine Dichte ist fast gleich der des Wassers: $d_4^{15} = 0{,}9967$, $nNa_D^{15} = 1{,}36408$. Es riecht außerordentlich stechend und greift die Atmungsorgane an. Auf die Haut gebracht, veranlassen Spuren eine Entzündung, größere Mengen verursachen tiefe Brandwunden, die schwer heilen. Organische Stoffe werden zerstört, auch von den Dämpfen; ebenso wird Quecksilber durch die Dämpfe angegriffen.

Methylhydroperoxyd explodiert beim Erhitzen sehr heftig. Ein kleiner Tropfen im Reagenzglas erhitzt, zersplittert dieses unter lautem Knall. Bei höherer Temperatur ist es auch sehr stoßempfindlich. Es kann beim Umgehen mit der Substanz, besonders mit größeren Mengen, gar nicht genug Vorsicht empfohlen werden, da irgendwelche nicht sicher vorhersehbare Ursachen zur Explosion führen können. Eine Explosion, ohne äußere Einflüsse hervorgerufen, wurde

---

1) O. Baudisch, B. 54, 406 (1921) nimmt bei der Oxydation des Methylalkohols mit Ferrohydratperoxyd das Auftreten von CH_3OOH als Zwischenprodukt an. Es ist aber nicht anzunehmen, daß Methylalkohol zu Methylhydroperoxyd oxydiert werden kann.

2) A. Rieche und F. Hitz, B 62, 2460.

3) Alle Operationen müssen wegen der Explosionsgefahr mit Schutzvorrichtungen vorgenommen werden!

niemals beobachtet. Man vermeide jedenfalls scharfkantige Oberflächen und Metalle, vor allem Platin, besonders wenn man gezwungen ist, die Verbindung zu erwärmen. Zur Destillation verwende man auch nur dickwandige, rundgeschmolzene Kapillaren. Auch sollen Erschütterungen der erwärmten Substanz vermieden werden. Eine 50%ige Lösung, mit Platinmohr erwärmt, detoniert noch kräftig. Beim explosiven Zerfall tritt Formaldehyd auf. Gibt man zu einem Tropfen Peroxyd konzentrierte Schwefelsäure, so erfolgt glatt Lösung. Der Geruch des Peroxyds ist noch vorhanden, ebenso auch die Reaktion gegen HJ. Dabei könnte vielleicht der Methylester der Caro'schen Säure entstehen: $HO\text{-}S(O_2)-OOCH_3$.

Mit Platinmohr tritt sofort Gasentwicklung auf. Mit Phosphorpentoxyd tritt augenblicklich Explosion ein.

Methylhydroperoxyd ist mischbar mit Wasser, Äther und Alkohol. Leicht löslich ist es in Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Petroläther.

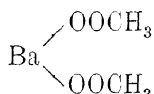
Die Verbindung gibt die typischen Peroxydreaktionen. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird Jod freigemacht. Titantrichlorid wird in saurer Lösung zu Titantetrachlorid oxydiert. Wässrige Hydrochinonlösung wird braun gefärbt, und bald erfolgt Abscheidung von Chinhydron. Hydrochinon in ätherischer Lösung wird jedoch nicht oxydiert. Schweflige Säure wird nur wenig in Schwefelsäure übergeführt, dagegen tritt eine andere merkwürdige Reaktion ein: es entsteht Ozon!

Die Oxydationswirkungen des Methylhydroperoxyds stehen hinter denen des Hydroperoxyds zurück. Die Reaktion gegen Jodwasserstoff führt nicht quantitativ zu Methylalkohol und ist erst nach einigen Stunden zu Ende. Dasselbe gilt auch für Äthylhydroperoxyd. Mit Titantrichlorid reagiert es zwar schnell, doch auch nicht in einer Richtung. Präparate, die nach der Analyse rein sein mußten, ergaben nie über 85% des aktiven Sauerstoffs nach beiden Methoden. Die unvollständige Wirkung gegen Reduktionsmittel wird leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, wie weiter unten ausführlich dargelegt wird, daß Methylhydroperoxyd nicht nur als Wasserstoffakzeptor, sondern auch als Wasserstoffdonator wirken kann. Saure Permanganatlösung wirkt bei Zimmertemperatur nicht ein. Die Reaktion mit kalter alka-

lischer Permanganatlösung bleibt zunächst bei der Stufe der Ameisensäure stehen, wenn also zwei Wasserstoffatome wegoxydiert sind. Bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade mit stark alkalischer Permanganatlösung wird jedoch das gesamte Peroxyd zu CO_2 oxydiert. Das unverbrauchte Permanganat kann zurücktitriert werden. Allerdings dürfen, wenn man richtige Resultate erhalten will, keine anderen oxydablen Stoffe vorhanden sein. Bei einem sorgfältig fraktionierten Methylhydroperoxyd kommt fast nur Wasser und etwas Äther als Verunreinigung in Frage. Ameisensäure und Formaldehyd sind im frischen Peroxyd nur in Spuren vorhanden.

Als sicherstes Kriterium für die Reinheit bleibt bisher nur die Analyse. Sie wurde äußerst vorsichtig durch Verdunsten aus einem U-Rohr im Stickstoffstrom in das Verbrennungsrohr vorgenommen[1]).

In einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Methylhydroperoxyds lösen sich kristallisiertes Bariumhydroxyd oder auch Calciumhydroxyd glatt auf. Doch ist es infolge Zersetzung der alkalischen Lösung nicht möglich, das Bariumsalz durch vorsichtiges Eindunsten einer wässerigen Lösung zu erhalten.

Auf folgendem Wege wurde Bariummethylperoxyd kristallisiert erhalten: Kristallisiertes Bariumhydroxyd wird in einer etwa 50%igen wässerigen Lösung von Methylhydroperoxyd gelöst und in kohlensäure-freier Atmosphäre von ungelöstem Bariumhydroxyd abfiltriert. Das Filtrat wird unter Eiskühlung mit Alkohol versetzt, wobei das Bariummethylperoxyd in schönen glänzenden Blättchen ausfällt. Danach wird schnell abfiltriert, wobei man mit Alkohol wäscht. Es ist nötig, bei der ganzen Darstellung sehr rasch zu arbeiten, da das Salz schnell Kohlensäure anzieht.

Das Bariummethylperoxyd ist in Wasser sehr leicht löslich und besitzt eine erstaunlich große Explosivität, die die

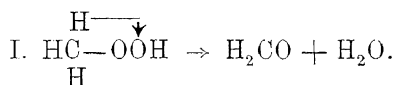
1) Methodik der Analyse solcher flüchtigen, hochexplosiven Stoffe s. unter Dimethylperoxyd.

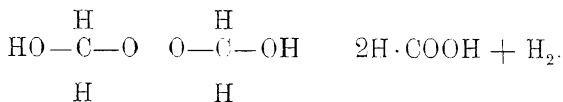
des Bariumäthylperoxyds weit übertrifft und der des Knallquecksilbers gleicht. Schon bei ganz leichtem Reiben auf dem Tonteller explodiert es heftig, auch ist es sehr stoßempfindlich. Eine kleine Probe, auf den Spatel gebracht, explodiert beim Nähern der Flamme, wobei ein kräftiger Rückstoß zu verspüren ist. Es ist deshalb äußerst gefährlich, das Salz in größerer Menge zu isolieren und zu trocknen. In alkoholfeuchtem Zustand kann es dagegen ziemlich gefahrlos gehandhabt werden.

Methylhydroperoxyd ist einige Wochen fast unverändert haltbar. Sehr unbeständig ist seine alkalische Lösung.

Der Zerfall in alkalischer Lösung unter Wasserstoffentwicklung.

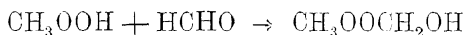
Wird eine alkalische Lösung des Methylhydroperoxyds erwärmt, so beginnt bei etwa 70° plötzlich eine heftige Gasentwicklung. Das entstehende Gas ist fast reiner Wasserstoff. Es hinterbleibt im Rückstand in erster Linie Formiat, daneben auch Methylalkohol. Es ist zunächst überraschend, daß aus einem Peroxyd unter Abspaltung von Wasserstoff und Wanderung eines Sauerstoffatoms an den Kohlenstoff Carboxyl gebildet wird. Man sollte eher erwarten, daß der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser zusammentritt und Formaldehyd entsteht, also eine intramolekulare Disproportionierung stattfindet:

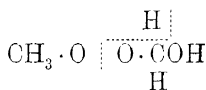
$$\text{I.}\quad \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{HC}}}\text{—OOH} \rightarrow H_2CO + H_2O.$$

Es ist bisher erst ein einziger Fall bekannt, bei dem aus einem Peroxyd beim Zerfall so glatt Wasserstoff entsteht, nämlich beim Zusammenwirken von Hydroperoxyd, Formaldehyd und Alkali, bei der bekannten Formaldehydbestimmung nach Blank und Finkenbeiner[1]. H. Wieland klärte dann mit H. Wingler[2] diese eigenartige Reaktion als Zerfallsreaktion des Bis-oxymethylperoxyds (Di-oxymethylperoxyds) auf:

$$\text{HO—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—O}\quad\text{O—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—OH}\qquad 2H\cdot COOH + H_2.$$

1) B. 31, 2979 (1898).
2) Ann. 431, 301 (1923).

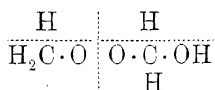
Auch beim Methylhydroperoxyd erfolgt der Zerfall nicht unter der erwähnten Wanderung des O-Atoms, sondern in einer Kette von Reaktionen über das Monooxydimethylperoxyd CH_3OOCH_2OH. Der Zerfall erfährt nämlich durch Zusatz von Formaldehyd eine sehr starke Beschleunigung. Unter Selbsterwärmung verläuft die Reaktion nach vorherigem Formaldehydzusatz mit großer Heftigkeit. Auch hier entsteht nur Wasserstoff als Gas.

Damit ist bewiesen, daß der Zerfall des Methylhydroperoxyds über das Monooxy-dimethyl-peroxyd als Zwischenstufe verläuft. Dieses entsteht, indem zunächst ein Teil des $CH_3 \cdot OOH$ nach I in Formaldehyd und Wasser zerfällt und dann der Formaldehyd sich mit einem weiteren Molekül Methylhydroperoxyd zusammenlagert:

$$CH_3OOH + HCHO \rightarrow CH_3OOCH_2OH$$

Für die weitere Zersetzung des Anlagerungsproduktes und die Bildung von Methylalkohol bestehen mehrere Möglichkeiten: z. B. wäre ein direkter Zerfall in Ameisensäure und Methylalkohol denkbar:

$$\begin{array}{c:l} & \overset{H}{} \\ CH_3 \cdot O & O \cdot \underset{H}{C}OH \end{array}$$

Diese Reaktion, bei der kein Wasserstoff entstehen kann, verläuft sicher nur in untergeordnetem Maße. (Bei Einwirkung von Ferrosalz wird sie Hauptreaktion.) Es entspricht beim Zerfall von CH_3OOH einem Atom H immer ein Molekül Ameisensäure. Dabei entsteht noch etwa ein halbes Molekül Methylalkohol. Dieser Methylalkohol kann nicht durch Reduktion von CH_3OOH entstehen, da hierfür fast der gesamte auftretende Wasserstoff nötig wäre.

Auch könnte der Zerfall durch Abspaltung eines Moleküls H_2 aus dem Oxydimethylperoxyd eingeleitet werden, analog dem Zerfall des Dioxydimethylperoxyds:

$$\begin{array}{c:c} H & H \\ \hdashline H_2C \cdot O & O \cdot \underset{H}{C} \cdot OH \end{array}$$

Dabei entstünden Ameisensäure und Formaldehyd. Durch Hydrierung eines Teils des Formaldehyds könnte Methyl-

alkohol entstehen. Im Sinne dieser Formulierung würde sich der Wasserstoff aber molekular abspalten und könnte nicht hydrierend wirken. Daß der Formaldehyd durch Cannizzaro'sche Reaktion Methylalkohol bildet, dagegen spricht, wie später gezeigt wird, der Zerfall des Äthylhydroperoxyds. Das wichtigste Argument gegen einen solchen Zerfall analog dem Dioxydimethylperoxyd Wielands ist, daß der Wasserstoff aus dem Oxydimethylperoxyd nicht molekular, sondern atomar abgespalten wird (s. die Versuche mit Methylenblau usw.).

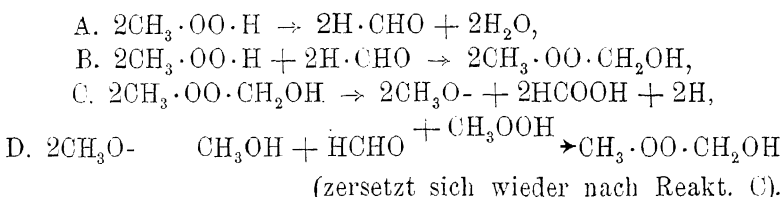
Folgendes Reaktionsschema erklärt unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse den Zerfall von CH_3OOH am besten:

A. $2CH_3 \cdot OO \cdot H \rightarrow 2H \cdot CHO + 2H_2O$,

B. $2CH_3 \cdot OO \cdot H + 2H \cdot CHO \rightarrow 2CH_3 \cdot OO \cdot CH_2OH$,

C. $2CH_3 \cdot OO \cdot CH_2OH \rightarrow 2CH_3O- + 2HCOOH + 2H$,

D. $2CH_3O- \quad CH_3OH + HCHO \xrightarrow{+ CH_3OOH} CH_3 \cdot OO \cdot CH_2OH$

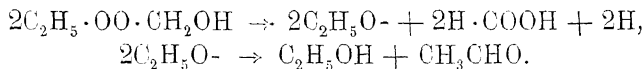
(zersetzt sich wieder nach Reakt. C).

Die Reaktionen C und D sollen nur rein schematisch aufgefaßt werden. Die Annahme, daß Mono-oxy-dimethylperoxyd an der Peroxydbrücke auseinanderreißt, und die Umwandlung über die Bruchstücke I CH_3O- und II-OCH_2OH scheint den weiteren Verlauf nach D am besten zu erklären. II könnte sich zum Dioxydimethylperoxyd polymerisieren, und die Reaktion würde damit in die von Wieland einmünden. Das ist aber nicht der Fall; denn dann müßte ja molekularer Wasserstoff entstehen. Wieland lehnt für das Dioxy-dimethyl-peroxyd eine vorherige Dissoziation in Radikale ab. Auch werden sie hier im Augenblicke des Entstehens, d. h. ehe sie die Sphäre gegenseitiger Anziehung verlassen haben, unter dem Einfluß des Alkalis sich sofort weiter umsetzen. II bildet, ohne sich zu polymerisieren, unter Abspaltung eines H-Atoms Formiat, während sich das Methoxyl I sofort disproportionieren wird zu Methylalkohol und Formaldehyd. Solche Disproportionierung ist für Radikale mit einwertigem Sauerstoff einwandfrei nachgewiesen[1]). Der bei der Disproportionierung nach D auftretende Formaldehyd könnte auch unter dem Einfluß des

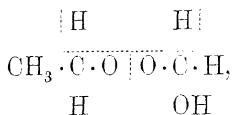
1) Pummerer und Rieche, B. 59, 2164 (1926).

Alkalis eine Cannizzaro'sche Reaktion erleiden und seinerseits nochmals Ameisensäure und Methylalkohol geben. Daß dies nur zu einem sehr kleinen Teil eintritt, geht aus den folgenden Versuchen mit Äthylhydroperoxyd hervor, ebenso auch, daß der Methylalkohol wirklich aus der $CH_3 \cdot OO$-Hälfte des Moleküls stammt und nicht etwa aus Formaldehyd gebildet worden ist. Die Bildung von Formaldehyd und Wasser nach A ist wahrscheinlich auch Hauptreaktion beim explosiven Zerfall.

Der Zerfall von Mono-äthyl-hydroperoxyd mit Formaldehyd in alkalischer Lösung.

Diese Reaktion wird nicht erst beim Äthylhydroperoxyd behandelt, sondern schon hier, weil sie ein Beweis für das Zerfallsschema des Methylhydroperoxyds ist. Auch Äthylhydroperoxyd zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien. Dabei entsteht jedoch nur sehr wenig Gas. Gibt man jedoch zu 1 Mol. Äthylhydroperoxyd 1 Mol. Formaldehyd und fügt Alkali hinzu, so erfolgt in konzentrierter Lösung unter heftiger Erwärmung fast explosionsartiger Zerfall. Auch hier wird Wasserstoff entwickelt, sodaß man auf den gleichen Reaktionsverlauf wie beim Methylhydroperoxyd schließen kann.

$$2C_2H_5 \cdot OO \cdot CH_2OH \rightarrow 2C_2H_5O- + 2H \cdot COOH + 2H,$$
$$2C_2H_5O- \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CHO.$$

Auch soll analog dem oben angeführten Schema das Radikal Äthoxyl als labile Zwischenstufe angenommen werden, das dann sofort zu Äthylalkohol und Acetaldehyd disproportioniert wird. In der Tat läßt sich aus der alkalischen Flüssigkeit ungefähr die erwartete Menge Äthylalkohol herausdestillieren. Daß Acetaldehyd entsteht, geht aus der starken Braunfärbung der Lösung hervor, da er ja unter den Bedingungen der Reaktion verharzt. Der Rest des Acetaldehyds kann nun nach Cannizzaro $C_2H_5 \cdot OH$ und $CH_3 \cdot COOH$ bilden. Geringe Mengen Essigsäure entstehen tatsächlich im Schoße der Reaktion. Die Zersetzung des Äthylhydroperoxyds in Gegenwart von Formaldehyd bestätigt also die für den Zerfall von Methylhydroperoxyd gegebene Reaktionsgleichung. Hier kommt sogar noch deutlicher zum Ausdruck, daß der Zerfall nicht so vor sich gehen kann:

$$\begin{array}{c} \vdots H \quad\quad H \vdots \\ CH_3 \cdot C \cdot O \vdots O \cdot C \cdot H, \\ H \quad\quad OH \end{array}$$

was linkerseits nach Cannizzaro $C_2H_5OH + CH_3COOH$ geben bezw. zur Verharzung führen würde, d. h. es müßte dann dem Äthylalkohol die äquivalente Menge Essigsäure gegenüber stehen. Soviel Essigsäure wird aber bei weitem nicht gebildet. Darum ist der Verlauf in der in C und D schematisch dargestellten Form sehr wahrscheinlich. Nach dem Reaktionsschema S. 18 sollten aus 6 Mol. CH_3OOH entstehen: 2 Mol. CH_3OH, 2 Mol. H_2, 4 Mol. HCOOH. Aus 200 mg also: 44 mg CH_3OH, 2,8 mg H, 127 mg HCOOH. Erhalten wurden als beste Ausbeuten: 40 mg CH_3OH, 2,4 mg H, 100 mg HCOOH.

Der primäre Zerfall nach A in H·CHO geht langsam vor sich. Hierzu ist Wärme, sogar längeres Kochen nötig, um den Zerfall vollständig zu machen. Die Gesamtreaktion kann durch den Zusatz von Stoffen mit großer Oberfläche, wie Tonscherben, stark beschleunigt werden. Die Anlagerung von Formaldehyd nach B an $CH_3 \cdot OOH$ geht ziemlich schnell vor sich. Dennoch ist ein deutlicher Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit mit Alkali zu bemerken zwischen einer Methylhydroperoxydlösung, die einige Minuten mit Formaldehyd gestanden hat, und einer frisch bereiteten. Im ersten Fall setzt die Wasserstoffentwicklung sofort ein, im anderen Falle erst nach einigen Sekunden.

Der Zerfall von Methylhydroperoxyd durch Platinmohr.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Methylhydroperoxyd mit Platinmohr, so tritt schon bei Zimmertemperatur, stärker beim Erwärmen, Gasentwicklung auf, die zur vollständigen Zersetzung führt. Das Gas besteht fast nur aus Kohlendioxyd, Wasserstoff ist nicht darin enthalten. Formaldehyd entsteht nur wenig, doch ist Methylalkohol im Rückstand enthalten. Auch entsteht etwas Ameisensäure. Hauptprodukte der Reaktion sind Methylalkohol und Kohlendioxyd. Es

wurden z. B. aus 300 mg Substanz 114 mg Methylalkohol, 60 mg CO_2, 10 mg Formaldehyd und 5 mg Ameisensäure erhalten.

Es liegt hier zweifellos eine Dehydrierung des Peroxyds vor. Das Peroxyd könnte durch Platin direkt dehydriert werden über Ameisensäure bis zum Kohlendioxyd. Dabei wird der Wasserstoff aktiviert, und er hydriert dann noch unangegriffenes Peroxyd zu Methylalkohol. Hierbei können prinzipiell derart viele Hydrierungs- und Dehydrierungs-Reaktionen stattfinden, daß ihre Erörterung zu weit führen würde.

Reaktionen mit Wasserstoffakzeptoren.

Vorausgesetzt, daß das oben diskutierte Schema richtig ist, sollte der Wasserstoff beim Zerfall des Methylhydroperoxyds wie des Monooxy-dimethyl-peroxyds atomar abgespalten werden und somit auch Methylenblau entfärben. In der Tat wird Methylenblau unter den Bedingungen, wo Wasserstoff gebildet wird, prompt entfärbt. Wir haben hier ein prinzipiell anderes Verhalten als beim Zerfall des Dioxydimethylperoxyds, wo Wieland annimmt, daß der Wasserstoff als Molekül abgespalten wird, weil Methylenblau im Schoß der Zerfallsreaktion nicht entfärbt wird. Auch das System $C_2H_5 \cdot OOH + HCHO$ entfärbt mit Alkali Methylenblau glatt, wie das auch zu erwarten ist.

Das 4,4'-Chinon des Binaphthylendioxyds[1]) ist ein weiteres geeignetes Reagens, den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des aus Dioxymethylperoxyd einerseits und aus Oxydimethylperoxyd andererseits entbundenen Wasserstoffs sichtbar zu machen. Das Chinon ist ein brauner Küpenfarbstoff, der mit Methylhydroperoxyd und auch Äthylhydroperoxyd, Formaldehyd und Alkali regelrecht verküpt wird. Von Methylhydroperoxyd allein in Alkali wird Binaphthylendioxydchinon nicht reduziert. Es ist also ein deutlicher Unterschied im Reduktionspotential zu bemerken. Dieses Verhalten wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß der Zerfall nach A in Formaldehyd und Wasser langsam erfolgt, der Zerfall nach C unter Abspaltung von Wasserstoff dagegen schnell. Dadurch kann bei Abwesenheit von Formaldehyd immer nur eine ganz geringe Konzen-

1) Pummerer, Prell u. Rieche, Zeitschr. angew. Chem. 43, 628 (1930).

tration von H-Atomen bestehen. Äthylhydroperoxyd und Formaldehyd hat die stärkste Wirkung. Hydroperoxyd, Formaldehyd und Alkali reduziert Binaphthylendioxydchinon nicht.

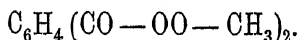
Während das System $CH_3OOH + HCHO$ unter den Bedingungen des Zerfalls als Wasserstoff-Donator wirken kann, betätigt es sich unter anderen Bedingungen auch als Wasserstoff-Akzeptor. In ganz schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur wird Leukomethylenblau durch CH_3OOH ohne und mit Formaldehyd sofort gefärbt. Eine Aktivierung dieser Reaktion durch Formaldehyd findet jedoch nicht statt. Ebenso verhält sich Äthylhydroperoxyd. Bei der Einwirkung von Methylhydroperoxyd auf salzsaures Benzidin ließen sich ähnliche Beobachtungen machen wie beim System $H_2O_2 + 2HCHO$[1]. Das System $CH_3OOH + HCHO$ kann also je nach den Bedingungen dehydrierend wirken oder dehydriert werden[2].

Auch Methylhydroperoxyd selbst läßt sich dehydrieren. Während bei der Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung bei Zimmertemperatur zwei Wasserstoffatome wegoxydiert werden, unter schließlicher Bildung von Ameisensäure, erhält man beim Schütteln einer ätherischen Lösung des Peroxyds mit alkalischer Ferricyankaliumlösung ein wasserstoffärmeres Peroxyd. Dieses wurde noch nicht näher untersucht[3].

Persäuremethylester.

Das Methylhydroperoxyd besitzt schwach saure Eigenschaften. Der Wasserstoff reagiert in alkalischer Lösung mit Säurechloriden unter Bildung von Persäureestern. Diese sind jedoch äußerst leicht wieder verseifbar, sodaß sie, wenn sie nicht kristallisieren, nicht als einheitliche Körper erhalten werden konnten. Die Ester zerfallen hydrolytisch nicht in Persäure und Alkohol, sondern in Säure und Methylhydroperoxyd. Die Peroxydbindung ist eben recht fest. Bisher wurde nur der Terephthal-dipersäure-dimethylester rein erhalten:

$$C_6H_4(CO-OO-CH_3)_2.$$

---

1) G. Woker, B. **49**, 2311 (1916); **50**, 1223 (1917).

2) Weitere Angaben über diese Reaktion, insbesondere einen zeitlichen Effekt siehe B. **62**, 2467 (1929).

3) B. **62**, 2468.

Zu ihm gelangt man[1]) durch Einwirken von Terephthalylchlorid, gelöst in Benzol, auf eine wässrige Lösung von Bariummethylperoxyd. Der Methylester kristallisiert in schönen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 125° und ist löslich in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroin. Er ist nicht besonders explosiv.

b) Monoäthylhydroperoxyd.

Diese Verbindung wurde zuerst von Baeyer und Villiger[2]) dargestellt durch Einwirkung von Diäthylsulfat und Alkali auf einen Überschuß von Hydroperoxyd, Reinigung durch Destillation und Aussalzen mit Ammoniumsulfat. Hierbei entsteht aber ein noch nicht völlig reines Produkt. Zu einem fast reinen Äthylhydroperoxyd gelangt man jedoch in guter Ausbeute durch Anwendung der beim Methylhydroperoxyd bewährten Methode der Ausätherung[3]). Man stellt also eine wässerige Lösung von Äthylhydroperoxyd aus Hydroperoxyd, Diäthylsulfat und Kalilauge her, destilliert nach dem Ansäuern unter Eiskühlung aus dem Ölbade etwa die Hälfte über und äthert im Flüssigkeitsextraktionsapparat aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und dem Abdunsten des Äthers wird ein öliger Rückstand gewonnen, der mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und mehrmals über Natriumsulfat im Vakuum fraktioniert wird. Das Peroxyd siedet bei 41—42° unter 55 mm Druck (Baeyer 47—49° bei 100 mm, ca. 95° bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung). Es ist ein farbloses, etwas stechend riechendes Öl von der Dichte 0,955 und nNa_D 1,3833 bei 15°. Auf die Haut gebracht, verursacht es eine leichte Entzündung. Es ist mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Aus konzentrierter wässriger Lösung kann es ausgesalzt werden. Es ist bei weitem nicht so explosiv wie die Methylverbindung. Immerhin explodiert es beim Überhitzen recht heftig. Es äußert schwächere Oxydationswirkungen als Hydroperoxyd. Aus Jodwasserstoff wird zwar kräftig Jod freigemacht, doch kann der aktive Sauerstoff weder mit HJ

1) F. Hitz, Diss. Erlangen. 1930.
2) B. **34**, 738 (1901).
3) Rieche und Hitz, B. **62**, 2473.

noch mit Titantrichlorid quantitativ erfaßt werden. Die Hauptreaktion verläuft zwar unter Bildung von Äthylalkohol, doch spielen sich Nebenreaktionen ab. Die Präparate von Baeyer sind sicher viel reiner gewesen, als er selbst angenommen hat, da er sich auf die jodometrische Bestimmung verließ.

Besser ist es, zur Gehaltsbestimmung das Äthylhydroperoxyd mit Chromsäure-Schwefelsäure durch eintägiges Stehenlassen zu Essigsäure zu oxydieren und die Essigsäure, nachdem alkalisch gemacht und mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt wurde, überzudestillieren und titrimetrisch zu bestimmen. Durch Anwesenheit organischer Verunreinigungen wird die Genauigkeit dieser Bestimmung natürlich gestört.

Das reine Peroxyd ist längere Zeit fast unverändert haltbar. Beim Erwärmen mit Alkali zerfällt es jedoch leicht. Dabei entsteht nur sehr wenig Gas. Welche Reaktionen sich dabei abspielen, wurde noch nicht untersucht. Stürmisch zerfällt Äthylhydroperoxyd mit Formaldehyd und Alkali. Dabei entsteht viel Wasserstoff, wie bereits beim Methylhydroperoxyd (S. 19) beschrieben wurde. Hier entstehen in erster Linie: Ameisensäure (aus der Formaldehydkomponente), Äthylalkohol neben Acetaldehyd und etwas Essigsäure. Als Zwischenprodukt ist hier Oxy-methyl-äthyl-peroxyd anzunehmen: $\overset{H}{\underset{OH}{HC}} \cdot OO \cdot C_2H_5$, dessen Zerfall mit Alkali genauer untersucht wurde (siehe dort). Äthylhydroperoxyd ist eine schwache Säure. Alkali- und Erdalkalihydroxyde lösen sich darin auf. Durch Einengen im Vakuum bei Zimmertemperatur erhält man die leicht wasserlöslichen Salze, von denen das Barium-äthyl-peroxyd $Ba(OOC_2H_5)_2$ gut kristallisiert und zwar mit zwei Molekülen Kristallwasser. Aus alkalischer Lösung kann daher Äthylhydroperoxyd nicht herausdestilliert werden. Das Salz zieht aus der Luft rasch Kohlensäure an. Man erhält es am leichtesten durch Fällen seiner konzentrierten Lösung in Wasser mit Alkohol unter CO_2-Ausschluß. Das Salz explodiert beim Erwärmen äußerst heftig. Trotz der großen Verschiedenheiten zwischen Bariumperoxyd und Bariumäthylperoxyd besonders hinsichtlich der Löslichkeit schreiben Baeyer und

Villiger[1]) den beiden Verbindungen eine ähnliche Struktur zu:

$$\mathrm{Ba}\langle{}^{OOC_2H_5}_{OOC_2H_5} \cdot \mathrm{Ba}\langle{}^{OO}_{OO}\rangle\mathrm{Ba}.$$

Mit Mg- und Schwermetallhydroxyden reagiert Äthylhydroperoxyd nicht unter Salzbildung.

Während es sonst ein ziemlich schwaches Oxydationsmittel ist, wirkt es auf Silber und Quecksilber stark oxydierend ein. Permanganat wirkt nur langsam ein, diese Reaktion ist noch nicht näher untersucht.

Mit Säurechloriden können zwar Äthylester von Persäuren erhalten werden, die sich jedoch wie die Persäuremethylester leicht wieder spalten. Es wurde auch hier bisher nur der Äthylester der Terephthaldipersäure von Baeyer und Villiger aus Terephthalylchlorid und Äthylhydroperoxyd als schön kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 37° erhalten. Auch hier geben die Ester bei der Verseifung nicht Persäure und Alkohol, sondern Säure und Äthylhydroperoxyd[2]).

Der Peroxydsauerstoff des Äthylhydroperoxyds wird sowohl durch Peroxydase der Milch[3]) als auch des Meerrettichs[4]) aktiviert. Jedoch ist seine Wirksamkeit im Falle der Meerrettich-Peroxydase viel geringer (etwa ein Fünftel) als die des Hydroperoxyds. Die peroxydatische Wirkung wird wie beim Hydroperoxyd durch Blausäure gehemmt. Wieland[4]) prüfte verschiedene Peroxyde auf Aktivierbarkeit ihres Sauerstoffs durch Peroxydase. Dabei zeigte sich, daß nur dann Aktivierung eintritt, wenn wenigstens ein Hydroperoxydwasserstoffatom vorhanden ist. So war Acetopersäure wirksam, wenn auch schwach, Diäthylperoxyd und Di-oxymethylperoxyd dagegen nicht. Anwesenheit von Di-oxymethylperoxyd hemmt die Wirkung von Hydroperoxyd stark.

Sehr wichtig, besonders im Hinblick auf die Natur der Peroxydase, wäre hier eine Untersuchung darüber, ob auch mit Alkylhydroperoxyden ähnliche reversible Hemmungserschei-

1) B. **34**, 743.

2) Phenylacetimidoperoxydäthyläther wird aus Äthylhydroperoxyd und Benzylcyanid mit NaOH nach Peski C. 1923, I, 303 erhalten.

3) Grimmer, Milchw. Zbl. **44**, 246 (1915).

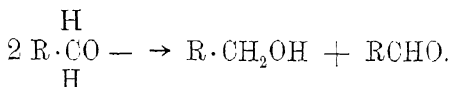
4) H. Wieland und H. Sutter, B. **63**, 73 (1930).

nungen eintreten, wie sie von Willstätter und Weber[1]) bei der Peroxydase durch Vorbehandlung mit Hydroperoxyd oder bei hoher Peroxydkonzentration beobachtet wurden.

Weitere Alkylhydroperoxyde sind bis jetzt nicht bekannt. Das liegt vor allem daran, daß die höheren Dialkylsulfate, die bisher nur als Alkylierungsmittel in Frage kamen, nicht oder nur schwer zu erhalten sind[2]).

3. Dialkylperoxyde.

Dialkylperoxyde werden allgemein durch doppelte Alkylierung von Hydroperoxyd erhalten. Es sind farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeiten geringer Dichte, die äußerlich am ehesten an Äther oder Acetale erinnern. In Wasser sind sie schwer löslich, mischbar sind sie jedoch mit Alkohol und Äther. Sie sind sehr explosiv und zeichnen sich besonders durch Stoßempfindlichkeit aus. Unter Atmosphärendruck destillieren sie unzersetzt. Ihr Siedepunkt ist fast identisch mit dem des Acetals, das ihnen isomer ist (z. B. Siedepunkt des Methylendimethylacetals gleich dem des Methyläthylperoxyds). Gegen Jodwasserstoff reagieren sie so gut wie gar nicht, von Titantrichlorid werden sie unter geeigneten Bedingungen glatt zu Alkohol reduziert. Auch mit naszierendem oder durch Platin aktiviertem Wasserstoff bilden sie Alkohole. Während die bisher bekannten Arylperoxyde (siehe später) unter Bildung von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff dissoziieren, ist bei den Alkylperoxyden von Dissoziation nichts zu bemerken. Allerdings scheint der explosive Zerfall von einer Dissoziation begleitet zu sein, wobei unter Disproportionierung wie auch bei anderen Sauerstoffradikalen Alkohol und Aldehyd entstehen dürfte:

$$2\,\mathrm{R\cdot \overset{H}{\underset{H}{C}}O}- \rightarrow \mathrm{R\cdot CH_2OH + RCHO}.$$

1) Ann. **449**, 156; Ann. **449**, 175 (1926).

2) Hier müßten neue Methoden zur Alkylierung von H_2O_2 gefunden werden, mit deren Auffindung der Verfasser beschäftigt ist.

a) Dimethylperoxyd.

Schon Baeyer und Villiger unternahmen einen Versuch zur Darstellung des Dimethylperoxyds[1]). Sie stellten lediglich fest, daß es gasförmig sein müsse und haben die Untersuchung nicht fortgeführt.

Der Versuch wurde dann von A. Rieche und W. Brumshagen[2]) wieder aufgenommen. Gleich der erste Versuch zur Darstellung zeigte deutlich, daß das Dimethylperoxyd nicht so harmlos wie die Diäthylverbindung ist, und gemahnte zur Vorsicht, indem nämlich die ganze Apparatur durch eine heftige Explosion zerstört wurde.

Dimethylperoxyd, $CH_3 \cdot OO \cdot CH_3$, ist bei Zimmertemperatur gasförmig. Sein Geruch erinnert an nitrose Gase mit einem süßlich ätherischen Charakter. Die Dämpfe verursachen Stechen in den Atmungsorganen.

Das Peroxyd wird dargestellt in einer wassergekühlten, gasdichten Rührapparatur, an welche sich zunächst eine kleine Waschflasche mit Wasser, dann ein Chlorkalziumrohr und zwei unten zu einem Gefäß erweiterte Spiralen schließen. Die erste Spirale wird mit Eis, die zweite mit Kältemischung oder besser Äther-Kohlensäure gekühlt. Unter schnellem Rühren und Durchschicken eines langsamen Stickstoffstromes läßt man in die Mischung entsprechender Mengen von Dimethylsulfat und 10%igem Hydroperoxyd langsam ca. 40%ige Kalilauge eintropfen. Es sollten nie mehr als etwa 2 g des gefährlichen Körpers auf einmal dargestellt werden.

In der Vorlage kondensiert sich das gasförmige Peroxyd zu einer leichtbeweglichen farblosen Flüssigkeit. Der mehrmals fraktionierte Körper von der Dichte 0,868 bei 0^0 siedet bei $13{,}5^0$ und 740 mm und hat einen Schmelzpunkt zwischen -100 und -105^0. Er läßt sich ohne erhebliche Zersetzung destillieren[3]). Brechungsexponent $n\,Na_D\ 0^0 = 1{,}3503$. Das rohe

---

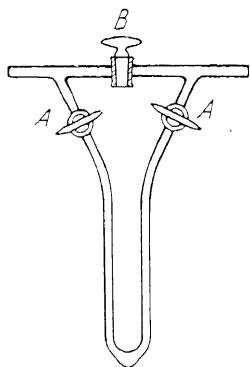
1) B. **34**, 738 (1901).

2) B. **61**, 951 (1928).

3) Man schütze sich beim Arbeiten mit dem gefährlichen Körper stets durch Drahtgeflechte, Schutzscheiben, Brille und starke Lederhandschuhe! Auf die Arbeitsweise Riesenfelds bei der Untersuchung des hochexplosiven, flüssigen Ozons sei hier hingewiesen: B. 55, 2088 (1922), Z. anorg. Chem. **132**, 179 (1923).

Dimethylperoxyd hat jedoch eine kleinere Dichte, wohl infolge einer Beimengung von Dimethyläther.

Dimethylperoxyd mischt sich mit kaltem Äther und Alkohol. Toluol und Eisessig lösen leicht. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Peroxyd unter Erwärmung aufgenommen. Die gasförmige Verbindung wird gierig von Alkohol und Äther absorbiert, auch löst sie sich in kaltem Wasser. Die Bestimmung des Molekulargewichts aus der Dampfdichte nach Viktor Meyer ergab die normale Molekülgröße. Bewiesen wird die Konstitution auch durch die Reduktion zu Methylalkohol.

Die Analysen wurden unter größter Vorsicht im Stickstoffstrom vorgenommen.

Um bestimmte Mengen wägen und auffangen zu können bedient man sich am besten des nebenstehend abgebildeten U-Rohres mit drei Glashähnen. Die Wägung wird dann im vorher tarierten Rohr bei geschlossenen Hähnen AA auf einer in einem Raum befindlichen Waage vorgenommen, dessen Temperatur möglichst unterhalb 10° liegt. Unmittelbar vor der Wägung öffnet man einen der Hähne A kurz, um einen Überdruck abzulassen. Nach der Wägung muß das Rohr wieder in Kältemischung gestellt werden.

Analyse[1]): Den zum Durchleiten benutzten Stickstoff läßt man zur Sicherheit, bevor er den Trockenapparat passiert, durch alkalische Pyrogallol-Lösung streichen. Das stickstoffgefüllte, gewogene U-Rohr mit der Substanz wird an das bereits etwa von der Mitte ab bis zum Ende glühende Verbrennungsrohr angesetzt, an dem sich auch schon die Absorptionsapparate befinden. Das Rohr mit der Substanz muß noch in einem kleinen Dewar-Gefäß mit Äther-Kohlensäure stehen, welches lose verschlossen ist. Substanzrohr und Dewar-Gefäß sind durch Asbestpappen sorgfältig vor der Ofenwärme zu schützen. Um Ansammlung von Ätherdämpfen zu verhindern, treibt man sie am besten durch einen Haartrockner oder Ventilator weg. Man öffnet nun den Hahn B des Substanzrohres und läßt längere Zeit Stickstoff durch die Apparatur streichen. Sodann stellt man den Gasstrom sehr knapp, schließt Hahn B und öffnet die

1) Diese Methode kann in vielen Fällen zur Elementaranalyse explosiver, flüchtiger Verbindungen benutzt werden.

Hähne AA. Nach zirka 1 Stunde wird dann der Stickstoffstrom verstärkt. In zwei bis drei Stunden ist die Verbrennung beendet, was daran zu erkennen ist, daß das mit Hilfe einer heißen Kachel getrocknete Rohrende sich nicht mehr beschlägt. Keinesfalls nehme man das Substanzrohr aus der Kältemischung, ehe man sich davon überzeugt hat, daß sich kein Wasser mehr niederschlägt, da es sonst leicht explodiert. Ist die Verbrennung beendet, so schließt man die Hähne AA, öffnet B und leitet Luft durch die Apparatur. Das Wägerohr wird dann bei derselben Temperatur zurückgewogen, bei der die Substanz eingewogen worden war. Auch hier soll ein Hahn A vorher kurz geöffnet werden. Die Resultate fielen etwas zu hoch aus, wahrscheinlich wegen Gehalts an Dimethyläther oder wegen der Ungenauigkeit der Abwägung.

Bestimmung der Dampfdichte (nach Viktor Meyer).

Abgewogen wurde die Substanz in einem verschlossenen Röhrchen unterhalb 10°. Der Bestimmungsapparat befand sich in einem auf etwa 25° geheizten Raume und enthielt etwas Quecksilber, um einen möglichst guten Wärmeaustausch und damit schnelles Verdampfen der Substanz zu erzielen. Er war mit Stickstoff gefüllt. Das Röhrchen wurde dann an einem dünnen Faden schnell in den Apparat gelassen und dieser alsbald verschlossen. Dabei können kleine Verluste auftreten, die einen zu hohen Wert bedingen, doch kann man das Röhrchen nicht einwerfen, da es durch die Erschütterung explodiert. Auch kann man durch Schrägstellen des Apparates die Heftigkeit des Falles mindern. Ferner hüte man sich, den Apparat zu schütteln, um die Verdampfung zu beschleunigen. Nach der Bestimmung versäume man nicht, durch Umkehren des Apparates die Dämpfe herausfließen zu lassen. Alle Arbeiten müssen unter dem Schutz einer starken Glasscheibe vorgenommen werden.

Auffallend sind die schwachen Oxydationswirkungen des Dimethylperoxyds. So wird aus angesäuerter Jodkaliumlösung nur sehr wenig Jod freigemacht. Hydrochinon und Hydrazobenzol werden auch bei längerer Einwirkung nicht oxydiert. Mit Titantrichlorid erfolgt starke Reaktion unter Erwärmung. Läßt man Dimethylperoxyd mit Kohlendioxyd gasförmig in eine Titantrichloridlösung eintreten, so reagiert der Peroxydsauerstoff nur unvollständig, bestenfalls 80%. Nahezu quantitativ verläuft die Reaktion jedoch, wenn man eine gewogene Menge flüssigen Peroxyds mit Äther vermischt und die Ätherlösung mit einer gegen Ferrichlorid eingestellten, salzsauren Titantrichloridlösung schüttelt. Durch Zurücktitrieren des unverbrauchten Reduktionsmittels erfährt man den Gehalt an wirksamem Sauerstoff. 97% der berechneten Menge wurden so gefunden.

Detonationen des Dimethylperoxyds.

Während das Diäthylperoxyd in flüssigem Zustande ein ziemlich harmloser Körper ist, dessen Entzündungstemperatur zwar niedrig liegt, ist das Dimethylhomologe äußerst explosiv. Schon aus geringem Anlaß kann das Peroxyd, besonders in Dampfform, unter starker Detonation zerfallen. Werden die Dämpfe mit Luft oder einem indifferenten Gase erhitzt, so erfolgt Explosion etwa von der Stärke einer Chlorknallgasexplosion. Ebenso empfindlich wie gegen Hitze ist das Peroxyd gegen Stoß. Licht scheint den spontanen Zerfall nicht herbeizuführen. Wirft man einen Tropfen von der Flüssigkeit in einem gekühlten Reagensglas auf die Erde, so erfolgt eine sehr heftige Explosion. Ja sogar der Dampf mit oder ohne Luft ist stoßempfindlich, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man einen Tropfen in einem Reagenzglas verdampfen läßt und dieses dann auf den Boden wirft. Die Dämpfe konnten sogar durch Schütteln im indifferenten Gas zur Explosion gebracht werden. Solange man nur mit kleinen Mengen arbeitet, ist die Sache verhältnismäßig ungefährlich, und die Demonstration der Eigenschaften kleiner Mengen Dimethylperoxyd dürfte sich als anschaulicher Vorlesungsversuch recht wohl eignen. Die Lösungen sind übrigens nicht besonders empfindlich. Bei den explosiven Zersetzungen ist stets eine gelbe Feuererscheinung zu beobachten, falls die Zersetzung nicht etwa im indifferenten Gas stattfindet. Gerade im letzteren Falle ist die Entstehung erheblicher Mengen Formaldehyd zu beobachten, der übrigens auch beim Zerfall unter Feuererscheinung auftritt, hierbei jedoch größtenteils verbrennt. Man könnte dabei an eine Disproportionierung unter vorheriger Bildung von Methoxyl CH_3O denken: $CH_3 \cdot OO \cdot CH_3 \rightarrow HCHO + CH_3OH$[1]).

b) Methyl-äthyl-peroxyd[2]).

Methyl-äthyl-peroxyd wird in guter Ausbeute durch Methylierung von Äthylhydroperoxyd mit Dimethylsulfat erhalten. Man arbeitet in derselben Apparatur und unter denselben Bedingungen, wie sie für das Dimethylperoxyd angegeben

1) Der explosive Zerfall soll noch weiter untersucht werden.
2) A. Rieche und F. Hitz, B. 62, 218 (1929).

sind, nur muß man das Peroxyd nach Beendigung der Reaktion durch Erwärmen im Wasserbad auf etwa 60° in die Vorlage treiben. Wie dort, entsteht wohl auch hier als Nebenprodukt Dimethyläther sowie auch etwas Dimethylperoxyd, die durch fraktionierte Destillation leicht entfernt werden können.

Methyl-äthyl-peroxyd, $CH_3 \cdot OO \cdot C_2H_5$, ist dasjenige Alkylperoxyd, das bis jetzt am leichtesten rein zu erhalten ist. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 40° (740 mm) siedet, $d_4^{17} = 0{,}8337$, $nNa_D^{17} = 1{,}35898$[1]. Es ist sehr flüchtig und riecht ähnlich wie Äther, nur etwas durchdringender. Das Peroxyd ist sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und ist z. B. mit Alkohol und Äther mischbar, auch in Hexan ist es leicht löslich, in kaltem Wasser jedoch mäßig, in heißem nicht. Die Analysen mußten äußerst vorsichtig im Stickstoffstrom vorgenommen werden nach der bereits beim Dimethylperoxyd beschriebenen Methode.

Im Dampfzustand liegt die normale Molekülgröße vor. Wie die anderen Dialkylperoxyde äußert die Verbindung nur sehr geringe Oxydationswirkungen. Beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Titantrichlorid erfolgt jedoch quantitativ Reduktion zu Methyl- und Äthylalkohol. Durch Zurücktitrieren des unverbrauchten Reduktionsmittels erfährt man den Gehalt an Peroxyd.

Explosivität.

Methyl-äthyl-peroxyd steht mit allen seinen Eigenschaften in der Mitte zwischen Dimethylperoxyd und Diäthylperoxyd. Das gilt besonders für seine Empfindlichkeit gegen Wärme und Stoß. Auch Methyl-äthyl-peroxyd ist stoßempfindlich. In einem Reagensglas auf den Boden geworfen, verpufft es und verbrennt mit gelber Flamme. Dabei entsteht viel Formaldehyd. Auch der Dampf ist stoßempfindlich. Heftiger explodieren die Dämpfe beim Überhitzen im Reagensglas, ohne jedoch das Glas zu zertrümmern. Auf einem Uhrglase verpufft Methyl-äthyl-peroxyd bei Annäherung eines heißen Drahtes. Eine heftige Explosion ereignete sich, als versucht wurde, den

1) Die optischen Daten sämtlicher untersuchten Peroxyde sind im Kapitel B. 1. über refraktometrische Untersuchungen zusammengestellt.

Körper im Stickstoffstrom aus einem Glaskügelchen zu verbrennen, was ja bei der Diäthylverbindung gefahrlos möglich ist. Die Stoßempfindlichkeit ist bei den Alkylperoxyden stark abhängig von der Temperatur. So zersetzt sich auch Diäthylperoxyd flüssig und dampfförmig in der Nähe seines Siedepunktes durch Stoß spontan. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist aber klein und erfolgt bei geringen Mengen fast ohne Geräusch. Festes Dimethylperoxyd ist z. B. nicht stoßempfindlich, und bei —50° zersetzt es sich nicht viel heftiger als Diäthylperoxyd beim Siedepunkt.

c) Diäthylperoxyd.

Das Diäthylperoxyd ist das am längsten bekannte Alkylperoxyd und wurde von Baeyer und Villiger[1]) durch Einwirkung von Alkali auf eine Mischung von Hydroperoxyd und Diäthylsulfat unter Schütteln dargestellt. Praktischer ist es, die Darstellung in der gasdichten Rührapparatur nach Art des Methyläthylperoxyds durchzuführen[2]), wobei das Peroxyd aus der Reaktionsmischung durch Eintauchen in ein siedendes Wasserbad überzutreiben ist. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch, die mischbar mit Äther und Alkohol, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser jedoch ziemlich schwer löslich ist. Der Siedepunkt liegt bei 64° 740 mm, wo es unzersetzt siedet (Baeyer 65° korr.), $d_4^{17} = 0{,}8266$, $n\mathrm{Na}_D^{17} = 1{,}37009$. (Strecker[3]): Siedepunkt 64,2° bei 749 mm, $d_4^{20} = 0{,}8235$, $n\mathrm{H}_\alpha^{19{,}3} = 1{,}36675$. Baeyer: $d_4^{15} = 0{,}8273$). Es erstarrt bei etwa — 70° zu farblosen Kristallblättchen. Bemerkenswert ist, daß die schon nahe am Siedepunkt des reinen Peroxyds siedenden Anteile noch ganz erhebliche Mengen Äther enthalten, wovon das Peroxyd sehr schwer zu trennen ist. Aus verschiedenen Gründen ist auf eine Molekülverbindung mit Äther zu schließen[4]).

---

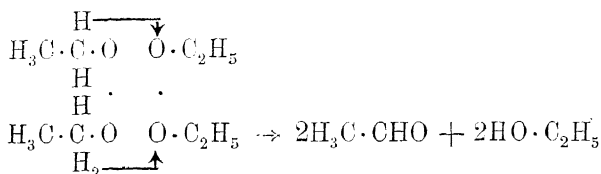
1) B. **33**, 3387 (1900).
2) Rieche und Hitz, B. **62**, 221 und 225 (1929).
3) Strecker und Spitaler, B. **59**, 1754 (1926).
4) Rieche und Hitz, B. **62**, 221 u. 225.

Nach älteren Angaben soll sich Diäthylperoxyd auch bei der Einwirkung von Sauerstoff und Licht auf Äther bilden und die Explosivität der Ätherrückstände bedingen. Dies ist jedoch nicht der Fall, hier handelt es sich um andere explosive Peroxyde [1]).

Beim Überhitzen im Reagenzglas zerfällt Diäthylperoxyd unter Verpuffung. Auffallend ist seine niedrige Entzündungstemperatur. Wenn man ein auf 250° vorgewärmtes Thermometer in die Nähe des Peroxyds bringt, so entzündet sich das Peroxyd und verbrennt heftig mit leuchtender Flamme. Beim Annähern eines heißen Kupferdrahtes an die Flüssigkeit unter CO_2-Atmosphäre verschwindet das Peroxyd, auch wenn der Draht entfernt wird, ohne Geräusch und Flamme, und ohne ins Sieden zu geraten [2]). Dieser Vorgang ist eine langsame Explosion. Beim Zerfall entsteht Formaldehyd neben Kohlenoxyd und Äthan. Die Dämpfe des Diäthylperoxyds, mit Luft gemischt, verpuffen beim Überhitzen und explodieren heftiger als Knallgas bei Entzündung. Während Diäthylperoxyd bei Zimmertemperatur auf Stoß nicht reagiert, ist es in der Nähe seines Siedepunktes ziemlich stoßempfindlich.

Im übrigen verhält es sich gegen die verschiedensten Agenzien recht indifferent. Permanganat, Chromsäure, Titanschwefelsäure, Natrium, Natriumamalgam (in Wasser) wirken nicht darauf ein. Durch Eisessig und Zinkstaub und durch Zink mit Salzsäure und Eisessig wird es quantitativ zu Alkohol reduziert. Baeyer und Villiger [2]) bestimmten auf diese Weise aus dem Wasserstoffverbrauch den aktiven Sauerstoff. Besonders interessant ist der von Wieland und Chrometzka [3]) untersuchte Zerfall unter der katalytischen Wirkung des zweiwertigen Eisens. Diäthylperoxyd wird dabei in Acetaldehyd und Äthylalkohol gespalten. Es erfolgt eine intermolekulare Dehydrierung und Hydrierung. Wie bei dem analogen Zerfall des Hydroperoxyds nimmt Wieland an, daß ein Molekül Diäthylperoxyd unter Dehydrierung ein anderes Molekül hydriert:

1) Siehe Kap. 7 über Autoxydation.
2) Baeyer und Villiger a. a. O.
3) B. 63, 1028 (1930).

$$
\begin{array}{l}
\quad H\longrightarrow\downarrow \\
H_3C\cdot C\cdot O \quad O\cdot C_2H_5 \\
\quad H \quad . \quad . \\
\quad H \\
H_3C\cdot C\cdot O \quad O\cdot C_2H_5 \rightarrow 2H_3C\cdot CHO + 2HO\cdot C_2H_5 \\
\quad H_2\longrightarrow\uparrow
\end{array}
$$

Wie die anderen Dialkylperoxyde reagiert Diäthylperoxyd gegen HJ nur schwach. Die Reaktion kann jedoch durch Ferrosalz aktiviert werden, wobei der Sauerstoff vollständig in Reaktion tritt [1]). Mit Platinmohr-Wasserstoff wird es quantitativ zu Äthylalkohol reduziert [2]).

Diäthylperoxyd besitzt auch in gelöstem Zustande die einfache Molekülgröße (Benzol) und ist im Gegensatz zu Alkylhydroperoxyden und Oxyalkylhydroperoxyden nicht assoziiert.

Bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. zweiwertigen Eisen im Mohrschen Salz, soll Diäthylperoxyd auf verschiedene Säuren oxydierend wirken. So soll aus Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Äpfelsäure und anderen CO_2 entwickelt werden [3]). Diese bemerkenswerte Reaktion sollte noch näher untersucht werden.

Bei Gegenwart von Palladium dehydriert Diäthylperoxyd Hydrochinon [4]), wie es überhaupt ein guter Wasserstoffakzeptor bei katalytischen Dehydrierungen ist.

Diäthylperoxyd reagiert auch mit Phenylmagnesiumbromid [5]). Während Diacylperoxyde nach folgendem Schema reagieren: Ac—OO—Ac + R'MgX = AcOR' + AcOMgX, bildet sich hier Diphenyl neben Phenetol.

Diese Diarylbildung erinnert sehr an die von M. Busch und seinen Mitarbeitern [6]) bei der katalytischen Eliminierung von Halogen aus Arylhalogeniden mittels Palladium und Wasserstoff beobachtete Bildung von Polyarylen. Wie neuerdings festgestellt wurde, kann bei dieser Reaktion auch Alkohol als Wasserstoff-

---

1) H. Wieland, A. **469**, 304 (1929).

2) Willstätter u. Hauenstein, B. **42**, 1839 (1909).

3) v. Szent-Györgi, Bioch. Z. **146**, 254; C. 36, II, 615; Bioch. Z. **149**, 188; C. 36, II, 1174 (1924).

4) H. Wieland, B. **54**, 2532 (1921).

5) Gilman u. Adams, Journ. Am. chem. Soc. **47**, 2816; C. 1926, I, 919.

6) M. Busch u. W. Schmidt, B. **62**, 2612 (1929).

quelle wirken[1]). Dieser wird durch die Wirkung des Katalysators in RO—(Alkoxyl) und H dissoziieren[2]). Alkoxyl disproportioniert sich zu Aldehyd und Alkohol, zerfällt also zu denselben Produkten wie Diäthylperoxyd unter dem Einfluß von zweiwertigem Eisen. Die Bildung von Phenetol aus Diäthylperoxyd und Phenylmagnesiumbromid deutet auch hier auf das Auftreten von Äthoxyl hin.

d) Arylsubstituierte Dialkylperoxyde.

In die Reihe der Dialkylperoxyde gehören auch die arylierten Dimethylperoxyde, die aus den freien Methylradikalen durch Anlagerung an Luftsauerstoff erhalten werden. Das wichtigste ist das Triphenylmethylperoxyd (Di-triphenylmethylperoxyd), welches von Gomberg[3]) aus Triphenylmethyl mit Luftsauerstoff erhalten wurde: $(C_6H_5)_3 \equiv C—OO—C \equiv (C_6H_5)_3$. Diese Reaktion ist das Gegenstück zur Bildung von Hydroperoxyd durch Anlagerung von aktiviertem Wasserstoff an das Sauerstoffmolekül, und wir sind wohl berechtigt, das Triphenylmethylperoxyd wie das Dimethylperoxyd trotz ganz anderer Eigenschaften als Derivat des Hydroperoxyds zu betrachten. Bewiesen wird das auch durch seine Bildung aus Triphenylchlormethan und Natriumperoxyd[3]).

Triphenylmethylperoxyd ist ein farbloser, kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 185—186° (unter plötzlicher Zersetzung), der in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist[4]). Am besten wird es erhalten durch Einleiten von Luft in eine Benzollösung von Triphenylchlormethan, in welcher Zinkstaub suspendiert ist[5]). Es wird aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

Seine Zersetzung verläuft je nach den Bedingungen in verschiedener Richtung. Während beim Destillieren im

1) C. Darboven, Diss. Erlangen 1930; Zeitschr. angew. Chem. **43**. — (1930).

2) Vergl. dazu auch H. Wieland, B. **45**, 488 (1912).

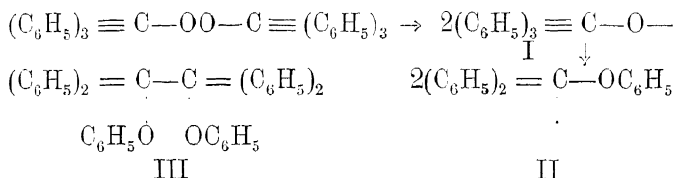
3) B. **33**, 3154 (1900); B. **37**, 3538 (1904). Aus Triphenylmethyljodid B. **35**, 1226 (1902).

4) In konz. Schwefelsäure löst es sich langsam mit hellgelber Farbe, die Lösung wird dann dunkelorange: Schmidlin u. Garcia-Banús, B. **45**, 1344 (1912).

5) Gomberg, B. **34**, 2731 (1901).

Vakuum Phenol neben Tetraphenyläthylen auftritt[1]), wurde beim Erhitzen auf 230° Diphenoxydiphenylmethan $(C_6H_5)_2 = C = (OC_6H_5)_2$ neben Tetraphenyläthylen und etwas Phenol erhalten[2]). Durch kurzes Kochen in Xylol konnte Wieland[2]) die Zersetzung so leiten, daß in der Hauptsache der Diphenyläther des Benzpinakons (III) entsteht. Hier tritt also die nach dem Prinzip der wechselnden Valenzbeanspruchung zunächst zu erwartende rückläufige Spaltung in Hexaphenyläthan und Sauerstoff nicht ein. Es kommt vielmehr wahrscheinlich zu einer Dissoziation der Peroxydbrücke unter Bildung eines Radikals mit einwertigem Sauerstoff (I), daß sich zunächst zum Diphenylphenoxymethyl (II) umlagert und sich schließlich zum Tetraphenyldiphenoxyäthan (III) assoziiert:

$$(C_6H_5)_3 \equiv C{-}OO{-}C \equiv (C_6H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5)_3 \equiv C{-}O{-} \quad \text{(I)} \downarrow$$

$$\underset{\text{III}}{(C_6H_5)_2 = \underset{C_6H_5O}{C} {-} \underset{OC_6H_5}{C} = (C_6H_5)_2} \qquad \underset{\text{II}}{2(C_6H_5)_2 = \dot{C}{-}OC_6H_5}$$

Bemerkenswert ist der Verlauf der katalytischen Reduktion des Triphenylmethylperoxyds[3]), welche nicht zum Triphenylcarbinol, sondern zum Triphenylmethan führt. Wieland meint, daß dennoch zunächst die Stufe des Carbinols gebildet wird, welches aber der weiteren Reduktion zum Triphenylmethan schneller anheimfällt als das schwer lösliche Peroxyd, sodaß im Reduktionsprodukt Triphenylcarbinol nicht gefunden wird.

Es existieren noch zahlreiche dem Triphenylmethylperoxyd ähnliche Arylmethylperoxyde, die alle durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf die Radikale erhalten werden. Hier sei nur auf die Literatur verwiesen[4]).

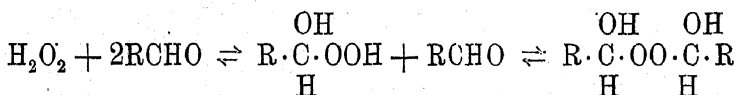
4. Oxyalkylhydroperoxyde[5]).

Die Oxyalkylhydroperoxyde (Monooxymonoalkylhydroperoxyde) sind aufzufassen als die ersten Anlagerungsprodukte der

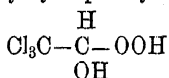
1) Schmidlin, u. Hodgson B. **43**, 1152 (1910).
2) Wieland, B. **44**, 2550 (1911).
3) Wieland u. Müller Ann. **411**, 233 (1913).
4) J. Schmidlin, Das Triphenylmethyl. Stuttgart. Enke. 1914.
5) A. Rieche; noch nicht veröffentlicht.

Aldehyde an Hydroperoxyd. Es sind labile Verbindungen, denen vielleicht als Zwischenprodukten für den Ablauf biologischer Oxydationen Bedeutung zukommt. Hydroperoxyd und Aldehyde befinden sich wenigstens vorübergehend in lebenden Zellen und deshalb vielleicht auch ihre Kondensationsprodukte. Von dieser Körperklasse sind niedere Vertreter noch gar nicht bekannt. Sie treten aber nach der Anschauung Wielands[1]) als Produkte halbseitiger Hydrolyse von Dioxydialkylperoxyden oder auch im ersten Augenblick des Zusammenfügens von Aldehyd und Hydroperoxyd auf.

Es ist nicht zu verwundern, daß man beim Zusammenfügen von einem Molekül Aldehyd mit einem Molekül Hydroperoxyd etwa in Ätherlösung beim Eindunsten nicht zu einem einheitlichen Produkt gelangt, trotzdem zunächst folgendes Gleichgewicht bestehen muß:

$$H_2O_2 + 2RCHO \rightleftharpoons R\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot OOH + RCHO \rightleftharpoons R\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot OO\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot R$$

Die stabile Stufe ist aber das Di-oxyalkylperoxyd, welches, wenn möglich, angestrebt wird. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen müßte es dennoch gelingen, die einfachen Vertreter dieser Gruppe, insbesondere das Oxymethylhydroperoxyd $\underset{OH}{\overset{H_2C-OOH}{\cdot}}$ zu erhalten, da anzunehmen ist, daß in einer Mischung molekularer Mengen von Aldehyd und Hydroperoxyd stets ein großer Teil zu Oxyalkylhydroperoxyd kondensiert ist[2]). Bei höheren Aldehyden liegen die Verhältnisse insofern günstiger, als die daraus entstehenden Oxyalkylhydroperoxyde kristallisieren. Man kann sie leicht rein und kristallin erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen Aldehyd und Hydroperoxyd einen Tag in trockenem Äther aufeinander ein-

1) Ann. **431**, 301 (1923) u. 310. Baeyer u. Villiger B. **33**, 2481 vermuten die Existenz eines Oxyalkylhydroperoxyds aus Chloral und Hydroperoxyd

$$Cl_3C-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OOH$$

2) Das gilt auch für eine Mischung von Acetaldehyd und Hydroperoxyd und sei im Hinblick auf die Arbeit von L. Reiner, Z. anorg. Chem. **141**, 363 (1924), hervorgehoben, der das Oxyäthylhydroperoxyd in seine Erörterungen nicht einbezieht. (Vergl. auch unter Autoxydation.)

wirken läßt[1]. Den Äther muß man möglichst rasch bei Zimmertemperatur im Vakuum mit Kapillare abdampfen. Es kristallisieren dann die Oxyalkylhydroperoxyde in Form schöner farbloser Blättchen aus. So sind bisher alle Peroxyde dieses Typs vom Heptylaldehyd bis zum Duodecylaldehyd rein erhalten worden. Trotz großer Unterschiede in der Länge der Kohlenstoffkette sind diese Verbindungen einander recht ähnlich.

Das kommt schon in den Schmelzpunkten zum Ausdruck:

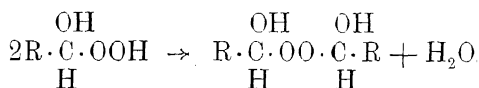
z. B. schmilzt α-Oxy-heptylhydroperoxyd $C_6H_{13}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot OOH$ bei 40°,

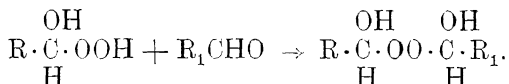
während α-Oxy-duodecyl-hydroperoxyd $C_{11}H_{23}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot OOH$ bei 67°

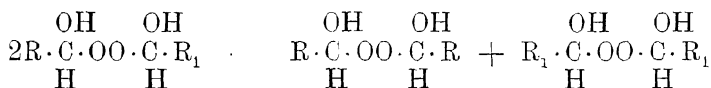
schmilzt. Beim Schmelzen hinterbleiben stets einige Kristalle, die wahrscheinlich aus Dioxydialkylperoxyden bestehen, welches sich beim Schmelzen bildet.

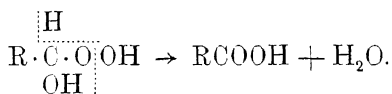
Mono-oxy-alkyl-hydroperoxyde sind nicht explosiv, sie zeigen nur lebhafte Zersetzung beim Überhitzen. Sie sind, wenigstens die höheren, unlöslich in Wasser, werden aber langsam darin zersetzt. In Äther und Alkohol sind sie durchweg leicht löslich. Die Löslichkeit in Äther nimmt mit steigender Kohlenstoffkette ab, die Löslichkeit in Petroläther entsprechend zu. Bei der Darstellung, besonders wenn der Äther nicht rasch abgedampft wird, entstehen neben den Monoverbindungen, besonders bei kürzerer Kette, die viel stabileren Dioxydialkylperoxyde (s. Kap. 6). Diese sind in Petroläther viel leichter löslich und in Äther schwerer löslich als die Monoverbindungen. Es ergibt sich deshalb als Regel für das Umkristallisieren: Mono-oxy-alkyl-hydroperoxyde aus Petroläther, Dioxy-dialkyl-peroxyde aus Äther, wenigstens die höheren. Wichtig ist dabei schnell zu arbeiten, da die Oxy-alkyl-hydroperoxyde das Bestreben haben, unter Abspaltung von H_2O_2 in Dioxy-dialkyl-peroxyde überzugehen:

1) Die Ätherlösung von Hydroperoxyd stellt man sich durch Schütteln von Perhydrol mit der 2—3 fachen Menge Äther und Trocknen mit Natriumsulfat her, wobei man eine etwa 2,5—3%ige Lösung erhält, deren Gehalt bestimmt werden muß.

$$2R\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OOH \rightarrow R\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OO\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot R + H_2O$$

Diese Umlagerung tritt auch bei kurzem Aufkochen mit Wasser ein. Man sollte erwarten, daß bei Einwirkung eines Aldehydes, der von dem im Mono-oxy-alkyl-hydroperoxyd schon enthaltenen Aldehyd verschieden ist, gemischte Dioxy-dialkyl-peroxyde entstünden:

$$R\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OOH + R_1CHO \rightarrow R\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OO\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot R_1.$$

Diese Reaktion ließ sich jedoch bisher nicht durchführen. Vielmehr bilden sich zwei verschiedene *symmetrische* Dioxy-dialkyl-peroxyde. Unsymmetrische lagern sich also in folgender Weise um:

$$2R\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OO\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot R_1 \quad R\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OO\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot R + R_1\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OO\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot R_1$$

Mono-oxy-alkyl-hydroperoxyde haben das Bestreben, unter Abspaltung von Wasser *Säure* zu bilden:

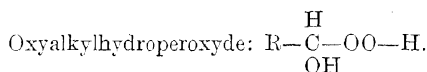
$$R\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot O\,\vdots\,OH \rightarrow RCOOH + H_2O.$$

Wenn man das Peroxyd einige Zeit in geschmolzenem Zustande erhält, mit Eisessig erwärmt oder mit Phosphorpentoxyd in Ätherlösung einige Tage stehen läßt, geht ein großer Teil davon in die entsprechende Säure über.

Das *Molekulargewicht* in Benzol wird infolge Assoziation zu hoch gefunden. Auch im indifferenten organischen Lösungsmittel zersetzen sich Oxy-alkyl-hydroperoxyde beim Stehen. Deshalb ist der Effekt der Assoziation von gleichzeitiger Zersetzung bei der Molekulargewichtsbestimmung überlagert.

Die Oxy-alkyl-hydroperoxyde äußern zwar *deutliche Oxydationswirkungen*, doch läßt sich weder mit HJ noch mit Titantrichlorid der aktive Sauerstoff quantitativ bestimmen. So tritt mit $TiCl_3$ beim Kochen unter Rückfluß nur etwa 75 % des Peroxyds in Reaktion. Hier spielen sich Nebenreaktionen ab, wahrscheinlich unter Säurebildung. Als Kriterium für die Reinheit bleibt lediglich die Elementaranalyse.

Die Mono-oxy-alkyl-hydroperoxyde und ihre Umwandlungen sind für die Spaltung der Ozonide von großem Interesse, wobei sie als Zwischenkörper anzunehmen sind. (Vgl. das letzte Kapitel über die Spaltung der Ozonide).

Die Darstellung erfolgt stets durch Zusammenfügen äquimolekularer Mengen Aldehyd und Hydroperoxyd in Äther und eintägiges Stehenlassen, wobei ein kleiner Peroxyd-Überschuß günstig ist, möglichst rasches Abdestillieren des Äthers im Wasserbad von etwa 25° im Vakuum mit Kapillare und Abpressen des mit Kältemischung zur Kristallisation gebrachten Peroyds auf Ton. Umkristallisiert wird stets aus Petroläther. Das Oxydecylhydroperoxyd ist das am leichtesten rein zu erhaltende Oxyalkylhydroperoxyd.

Oxyalkylhydroperoxyde: $R—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—OO—H.$

Name	Formel	Schmp.
Oxyheptyl-hydroperoxyd	$C_6H_{13}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot OOH$	40° vorh. Sint.
Oxyoctyl-hydroperoxyd	$C_7H_{15}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot OOH$	46° Sint. 40°
Oxynonyl-hydroperoxyd	$C_8H_{17}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot OOH$	50—54° sehr unscharf
Oxydecyl-hydroperoxyd	$C_9H_{19}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot OOH$	61°
Oxyundecyl-hydroperoxyd	$C_{10}H_{21}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot OOH$	62° Sint. 58°
Oxyduodecyl-hydroperoxyd	$C_{11}H_{23}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot OOH$	65—67° 58° Sint.

5. Monooxydialkylperoxyde[1]).

Dem einfachsten Monooxydialkylperoxyd, dem Oxy-dimethylperoxyd $CH_2OH\cdot OO\cdot CH_3$ sind wir bereits beim Zerfall

1) A. Rieche und F. Hitz, B. 63.

des Methylhydroperoxyds begegnet, wo es als Zwischenprodukt auftrat[1]).

Oxydialkylperoxyde sind ziemlich leichtflüchtige Substanzen, die im Vakuum fast unzersetzt sieden und im Geruch sehr an Dialkylperoxyde erinnern. Ihre Dichte ist jedoch viel höher, auch sind sie nicht so explosiv wie die entsprechenden Dialkylperoxyde.

Sie werden durch etwa eintägige Einwirkung molekularer Mengen von Alkylhydroperoxyden auf Aldehyde am besten in absolut ätherischer Lösung erhalten. Beim Abtreiben des Äthers in einem 60—70° warmen Bad hinterbleiben die rohen Peroxyde als dünne Öle, die durch fraktionierte Vakuumdestillation über geglühtem Natriumsulfat gereinigt werden. Dabei ist für Ausschluß von Feuchtigkeit und wegen der Flüchtigkeit der Peroxyde stets für gute Kühlung Sorge zu tragen. Die so erhaltenen reinen, wasserfreien Peroxyde sind einige Wochen lang unverändert haltbar. Sie sind nur spurenweise in die Ausgangskörper ROOH + RCHO dissoziert. Nur das Oxydimethylperoxyd ist zersetzlicher. Dieses wird schon durch die Wirkung des Glases langsam zersetzt und ist auch explosiv, während die höheren nur schwach verpuffen. Besonders empfindlich sind sie gegen Alkali, das eine schnelle Zersetzung herbeiführt, die bei hohen Konzentrationen explosionsartig verläuft. In den meisten organischen Lösungsmitteln lösen sie sich leicht, mit Äther und Alkohol sind sie mischbar. In Wasser lösen sie sich leicht, doch nicht unzersetzt.

Trotzdem Oxydialkylperoxyde als peroxydische Halbacetale zu betrachten sind, besitzen sie überraschende Beständigkeit, die man bei anderen Halbacetalen nicht kennt. Daraus geht hervor, wie übrigens auch aus der großen Beständigkeit der höheren Dioxydialkylperoxyde zu erkennen ist, daß die R·OO-Gruppe am Methylenkohlenstoff viel fester haftet

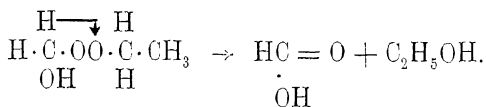
1) In der Abhandlung über Methylhydroperoxyd, B. 62, 2468, wurde das Oxydimethylperoxyd schon kurz erwähnt. Allerdings ist damals ein Irrtum hinsichtlich des Siedepunktes untergelaufen. Es wurde nämlich der Siedepunkt ziemlich hoch angenommen, doch handelte es sich bei der ersten Beobachtung um einen hochsiedenden Rückstand, wie er meistens bei der Darstellung des Oxydialkylperoxyds nach dem Abdestillieren des normalen Peroxyds hinterbleibt, und der auch die Reaktionen des Oxydimethylperoxyds gibt.

als die Alkoxy- oder Acylgruppe. Dies sei im Hinblick auf die Spaltung der Ozonide besonders hervorgehoben.

Lediglich die Kombination höherer Aldehyde mit einfachen Alkylhydroperoxyden bietet ziemliche Schwierigkeiten. So führt die Einwirkung von Önanthol (Heptylaldehyd) auf Methyl- und Äthylhydroperoxyd zu keiner stabilen Verbindung. Es liegt hier besonders beim Methylperoxyd ein Dissoziationsbestreben in die Ausgangskomponenten vor. Diese geringe Festigkeit des Halbacetals ist wohl eine Folge des stark unsymmetrischen Baues. Dennoch lassen sich sicher unter geeigneten Bedingungen auch höhere Oxydialkylperoxyde von Propylaldehyd aufwärts bis wenigstens zum Heptylaldehyd gewinnen, wie aus den Versuchen mit Äthylhydroperoxyd und Önanthol hervorgeht.

Die Oxydialkylperoxyde sind leicht zu Umsetzungen geneigt. Diese Neigung äußert sich aber weniger in Oxydationswirkungen, wo sie ganz auf der Stufe der Monoalkylhydroperoxyde stehen. Weder mit Jodwasserstoff noch mit Titantrichlorid reagiert der Peroxydsauerstoff vollständig, oft nur 50% davon. Das Molekül hat eine große Tendenz, besonders unter der Einwirkung katalytischer Stoffe, zu zerfallen, ohne Abgabe von Sauerstoff. Am eindeutigsten verläuft die Reaktion mit zweiwertigem Eisen. Diese Reaktion ist das Analogon zu der Spaltung von Diäthylperoxyd[1]).

Fügt man zu einer wässerigen Oxydialkylperoxydlösung etwas Ferrosulfat, so tritt innerhalb weniger Minuten unter Erwärmung Zerfall ein. Dieser verläuft, wenn eine Oxymethylgruppe vorhanden ist, in der Hauptsache unter Bildung von einem Molekül Alkohol und einem Molekül Ameisensäure. Aus Oxymethyläthylperoxyd wird z. B. Ameisensäure und Äthylakohol gebildet:

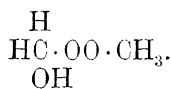
$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \longrightarrow \mathrm{H} \\ \mathrm{H\cdot C\cdot OO\cdot C\cdot CH_3} \\ \mathrm{OH} \quad\quad \mathrm{H} \end{array} \rightarrow \mathrm{HC{=}O} + \mathrm{C_2H_5OH}. \qquad (\mathrm{HC{=}O} \text{ mit } \cdot\mathrm{OH})$$

Die Wirkung des Eisens ist also eine Dehydrierung der Molekülhälfte mit der Oxygruppe und eine Hydrierung der Peroxydbrücke. Wieland faßt den Zerfall des Diäthylperoxyds

1) H. Wieland und Chrometzka, B. 63, 1028 (1930).

als intermolekulare Reaktion auf, die sich analog dem katalytischen Hydroperoxydzerfall zwischen zwei Molekülen abspielen soll (s. S. 33). Da in Oxydialkylperoxyden mit einer Oxymethylgruppe unter dem Einfluß des Alkalis ein H-Atom atomar abgespalten wird, ist anzunehmen, daß auch beim katalytischen Zerfall der Monooxydialkylperoxyde die Reaktion innerhalb eines Moleküls entsprechend der gegebenen Formulierung verläuft. Viele Eigenschaften, besonders Oxydations- und Reduktionswirkungen, sind schon beim Methylhydroperoxyd behandelt worden.

Die Kenntnis und Untersuchung der Oxydialkylperoxyde ist besonders im Hinblick auf die Ozonide von Bedeutung, denen sie in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nahestehen.

a) Monooxydimethylperoxyd (M = 78).

$$\begin{matrix} H \\ HC\cdot OO\cdot CH_3. \\ OH \end{matrix}$$

Dieser Körper ist verhältnismäßig leicht rein zu erhalten. Man läßt äquivalente Mengen von etwa 5 %iger ätherischer Formaldehydlösung auf eine etwa 5 %ige ätherische Methylhydroperoxydlösung einen Tag lang einwirken. Nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers erhält man das rohe Oxydimethylperoxyd als dünnflüssiges Öl, das durch Destillation im Vakuum rein zu erhalten ist.

Oxydimethylperoxyd ist eine farblose Flüssigkeit, die stechend riecht, mit ganz schwachem Geruch nach Formaldehyd. Die Substanz ist mischbar mit Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Wasser, schwerer löslich in Benzol. Beim Erhitzen verpufft der Körper. Auf der Haut verursacht er eine Entzündung und greift organische Stoffe, z. B. Kork und Kautschuk, an.

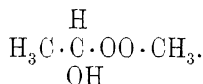
Der Siedepunkt liegt bei 45 ° unter 17 mm Druck. Die Dichte wurde zu $d_4^{15} = 1{,}112$ ermittelt, $nNa_D^{15} = 1{,}3983$. Der Körper macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei, doch etwas langsamer als Methylhydroperoxyd. Bei der Titration werden nur 80 % des berechneten Sauerstoffs gefunden. Beim Aufbewahren zersetzt sich der Körper, was an einer ständigen leichten Gasentwicklung erkennbar ist. Zur Analyse wurde

die Naßverbrennung nach Messinger verwandt. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol ergibt infolge Assoziation zu hohe Werte. Durch Konzentrationsänderung und Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergab sich etwa das berechnete Molekulargewicht. In Wasser wird infolge von Dissoziation in die Ausgangskomponenten ein etwas zu niedriges Molekulargewicht gefunden: 65 statt 78.

Zerfall mit Alkali.

Monooxydimethylperoxyd zerfällt langsam schon beim Stehen in Glasgefäßen. Spontan und unter heftiger Erwärmung verläuft der Zerfall, wenn man zu einer etwa 50 %igen wässerigen Lösung des Körpers starke Kalilauge gibt. Als Zerfallsprodukte treten auf: Wasserstoff, Methylalkohol und Ameisensäure. Das sind dieselben Produkte, die beim Zerfall des Methylhydroperoxyds mit Alkali gefunden wurden. Damit dürfte die Behauptung, daß bei dem Zerfall des Methylhydroperoxyds nach A und B (S. 18) Monooxydimethylperoxyd als Zwischenprodukt auftritt, bewiesen sein. Der weitere Verlauf nach C (S. 18), wonach aus zwei Molekülen Monooxydimethylperoxyd zweieinhalb Moleküle Ameisensäure, eineinhalb Moleküle Methylalkohol und zwei Atome Wasserstoff gebildet werden, konnte durch quantitative Bestimmungen erwiesen werden. Dabei wurden gefunden: 77 % der nach dem Schema berechneten Wasserstoffmenge, 97 % des Methylalkohols, 83 % der Ameisensäure. Beim Zerfall mit Alkali wird der Wasserstoff atomar abgespalten, wie durch die Entfärbung von Methylenblau bewiesen wird. Auch unter dem Einfluß von Salzen des zweiwertigen Eisens und von Pd- sowie Pt-Mohr findet Zerfall statt.

b) Monooxyäthylmethylperoxyd (M = 92).

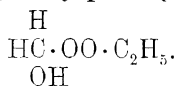
$$H_3C \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot OO \cdot CH_3.$$

Dieser Körper läßt sich analog dem Oxydimethylperoxyd aus Acetaldehyd und Methylhydroperoxyd gewinnen. Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl, das schwach stechend riecht und spielend in Alkohol und Äther, leicht in Benzol löslich ist. Schwerer löslich ist es in Wasser, wenig in Heptan und Petrol-

äther. Es macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei, doch langsamer als Methylhydroperoxyd. Seine Explosivität ist geringer als die des Oxydimethylperoxyds, in der Flamme verpufft es nur schwach. Die Substanz ist in Benzol assoziiert, sodaß das Molekulargewicht zu hoch gefunden wird.

Der Siedepunkt liegt niedriger als der des Oxydimethylperoxyds und zwar zwischen 29 und 31 ⁰ bei 22 mm; $d_4^{15} = 1{,}029$, $nNa_D^{15} = 1{,}3930$. Die Verbindung ist recht beständig und wochenlang fast unverändert haltbar. Auch gegen Erwärmung ist sie widerstandsfähig.

Gibt man zu einer verdünnten wässrigen Lösung der Substanz Kalilauge, so tritt sofort Zersetzung ein. Dabei ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Dagegen entsteht Acetaldehyd, der verharzt, was sich durch Braunfärbung anzeigt. Außerdem entsteht Äthylalkohol, der aus der alkalischen Flüssigkeit abdestilliert werden kann. Im Destillat kann er durch Überführung in Essigsäure mit Chromschwefelsäure, Alkalisch-machen, Destillation mit Phosphorsäure und Titration mit Natronlauge bestimmt werden. Im alkalischen Rückstand wurde Essigsäure gefunden. In geringer Menge entstehen noch Methylalkohol und Ameisensäure. Bisher konnte auf einen einheitlichen Verlauf der Spaltung durch Alkali aus den Mengenverhältnissen der entstehenden Produkte noch nicht geschlossen werden.

c) Oxymethyläthylperoxyd (M = 92).

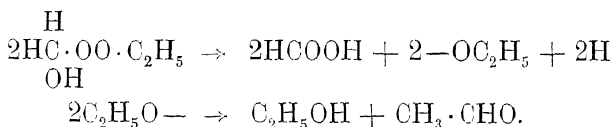
$$\begin{matrix} H \\ HC\cdot OO\cdot C_2H_5. \\ OH \end{matrix}$$

Dieses Isomere des Oxyäthylmethylperoxyds wird dargestellt aus Äthylhydroperoxyd und Formaldehyd in Äther. Oxymethyläthylperoxyd siedet bei 47—48 ⁰, bei 13 mm. Es bildet ein farbloses, dünnflüssiges Öl von $d_4^{16} = 1{,}0453$ und $nNa_D^{16} = 1{,}40436$, das ätherartig riecht, jedoch etwas stechend. Es ist sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, leicht auch in Wasser. In Wasser ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten, vermutlich eine Entstehung von Wasserstoff unter dem Einfluß des Glases.

Das Peroxyd ist nicht sehr explosiv, beim Überhitzen im Reagensglas verpufft es schwach. Es konnte deshalb auch bei einiger Vorsicht gefahrlos wie jede Flüssigkeit zur Elementaranalyse verbrannt werden.

Seine Oxydationswirkungen sind sehr schwach. Selbst mit Titantrichlorid kann nur die Hälfte des aktiven Sauerstoffs erfaßt werden. Von besonderem Interesse ist nun der Zerfall unter dem Einfluß von Alkali. Beim Zerfall des Methylhydroperoxyds galt es zu beweisen, daß der Methylalkohol wirklich aus der CH_3O-Hälfte des Moleküls und nicht etwa aus intermediär gebildetem Formaldehyd entstanden war. Hier wurde auch der Zerfall des Äthylhydroperoxyds unter Formaldehydzusatz verfolgt (S. 19) und gefunden, daß die zunächst hypothetische Zwischenverbindung Oxymethyläthylperoxyd in demselben Sinne zerfällt wie Oxydimethylperoxyd.

Das Oxymethyläthylperoxyd zerfällt in konzentrierter, wässriger Lösung stürmisch auf Alkalizusatz unter Wasserstoffentwicklung. Auch hier ist der entbundene Wasserstoff atomar, er entfärbt Methylenblau und verküpt Binaphthylendioxydchinon glatt. Dabei besitzt der aus dem Oxymethyläthylperoxyd entbundene Wasserstoff ein höheres Reduktionspotential als der aus Oxydimethylperoxyd entstandene. Bei der Zersetzung mit Alkali ist Braunfärbung durch verharzenden Acetaldehyd zu beobachten. In der Hauptsache zerfällt Oxymethyläthylperoxyd also nach[1]:

$$2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{HC}}\cdot OO\cdot C_2H_5 \rightarrow 2HCOOH + 2{-}OC_2H_5 + 2H$$

$$2C_2H_5O{-} \rightarrow C_2H_5OH + CH_3\cdot CHO.$$

Dieser Reaktionsverlauf wird durch die Mengen der entstehenden Zerfallsprodukte bestätigt. Es seien hier zwei Zerfallsversuche aufgeführt[2]:

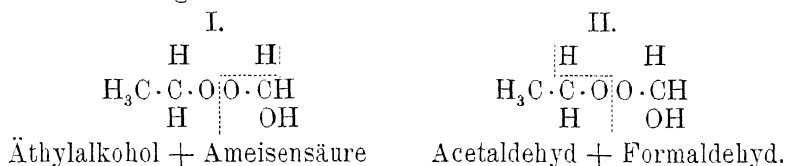
mg Peroxyd	mg H_2	mg Äthylalkohol	mg Ameisensäure
300	1,3	107	90
200	0,8	74	64

1) Siehe auch Rieche B. **62**, 2458 (1929).

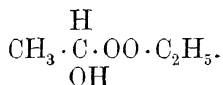
2) Der alkalische Zersetzungsrückstand wurde destilliert und das Destillat zur Überführung des Äthylalkohols in Essigsäure einen Tag mit Chromsäure/Schwefelsäure stehengelassen. Dann wurde alkalisch gemacht, die Essigsäure mit Phosphorsäure destilliert und titriert. Aus dem alkalischen Destillationsrückstand wurde die Ameisensäure mit Phosphorsäure übergetrieben und mit Permanganat bestimmt.

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß die Reaktion nur zum größten Teil wie angegeben verläuft. Es spielen sich Nebenreaktionen ab, die zu einer Verminderung der Wasserstoffmenge führen. Dabei ist in erster Linie an einen Verbrauch des Wasserstoffs zur teilweise mitspielenden Hydrierung des Peroxyds zu denken.

Eindeutig verläuft die Zersetzung unter dem Einfluß des zweiwertigen Eisens. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten der Umsetzung:

I.	II.
$\begin{matrix} & H & & H \\ H_3C\cdot & C\cdot & O \vdots O\cdot & CH \\ & H & & OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} & H & & H \\ H_3C\cdot & C\cdot & O \vdots O\cdot & CH \\ & H & & OH \end{matrix}$
Äthylalkohol + Ameisensäure	Acetaldehyd + Formaldehyd.

Wie zu erwarten ist, erfolgt der Zerfall nach I, da er zu den energieärmsten Verbindungen führt[1]).

d) Monooxydiäthylperoxyd (M = 106).

$$\begin{matrix} & H & \\ CH_3\cdot & C\cdot & OO\cdot C_2H_5. \\ & OH & \end{matrix}$$

Dieses wird durch Zusammenwirken äquivalenter Mengen Äthylhydroperoxyd mit Acetaldehyd in ätherischer Lösung erhalten. Es gleicht in seinen Eigenschaften den anderen Oxydialkylperoxyden, nur riecht es ätherisch und nicht mehr stechend, auch ist es nur schwach explosiv. Es kann daher bei einiger Vorsicht wie jede Flüssigkeit zwecks Elementaranalyse verbrannt werden. Mit Verlängerung der Kohlenstoffkette geht die Löslichkeit in Wasser zurück. Es siedet bei 48—52° unter 65 mm Druck; $d_4^{21,4} = 0,990$, $nNa_D^{21,4} = 1,3941$. Auch Monooxydiäthylperoxyd zerfällt leicht unter dem Einfluß von Alkali. Dabei treten keine gasförmigen Produkte auf.

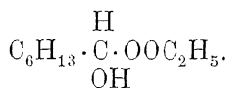
---

1) Die Zersetzungslösung wird zur Bestimmung des Äthylalkohols destilliert und dieser nach Überführung in Essigsäure mit Chromschwefelsäure und der üblichen Destillation mit Phosphorsäure titriert. Dabei wird die Ameisensäure zu CO_2 oxydiert. Zur Bestimmung der Ameisensäure wird ein aliquoter Teil der Zersetzungslösung mit Phosphorsäure destilliert und zur Entfernung des Alkohols mehrmals mit Soda zur Trockene verdampft und das Formiat mit Permanganat bestimmt. 300 mg Peroxyd lieferten: 170 mg Äthylalkohol, berechnet 150, und 130 mg Ameisensäure, berechnet 150 mg.

e) Höhere Oxydialkylperoxyde.

Alkylhydroperoxyde lassen sich auch mit höheren Aldehyden kombinieren. Hierher gehört z. B. die Verbindung mit Propylaldehyd, also Oxypropyläthylperoxyd; siedet bei 48—52° und 50 mm Druck; $d_4^{21,4} = 0{,}974$. Die höheren Homologen, die sicher auch zu erhalten sind, wurden noch nicht dargestellt. Bei der Einwirkung von Monomethylhydroperoxyd auf Heptylaldehyd entsteht ein hochsiedendes Öl, das Oxyheptylmethylperoxyd neben den Komponenten im Gemisch enthält.

Leichter als Methylhydroperoxyd läßt sich Äthylhydroperoxyd mit höheren Aldehyden kombinieren. Wenn man z. B. äquimolekulare Mengen von Äthylhydroperoxyd mit Heptylaldehyd einen Tag in Äther aufeinander einwirken läßt und das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator abdunstet, so hinterbleibt ein nur noch schwach nach Aldehyd riechendes Öl. Dies Öl ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung geht hervor, daß Oxyheptyläthylperoxyd entstanden ist:

$$C_6H_{13}\cdot\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}\cdot OOC_2H_5.$$

Die Verbindung wird durch Wasser in die Ausgangskörper hydrolysiert. Bei sehr langem Evakuieren geht das flüchtigere Äthylhydroperoxyd allmählich weg. Die Verbindung ist also stets zu einem geringen Teil in Aldehyd und Alkylperoxyd gespalten.

6. Di-oxydialkylperoxyde.

(Di-oxyalkylperoxyde, Bis-oxyalkylperoxyde.)

a) Di-oxymethylperoxyd.

Das einfachste und am meisten untersuchte Di-oxyalkylperoxyd, das Di-oxymethylperoxyd: $\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{HC}}\cdot OO\cdot \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{CH}}$ oder Bis-oxymethylperoxyd ist schon sehr lange bekannt. Zuerst wurde es von Legler[1]) bei der flammenlosen Verbrennung des

1) B. **14**, 602 (1881), **18**, 3343 (1885); Ann. **217**, 381 (1883).

Äthers beobachtet und fälschlich als Hexaoxymethylentriperoxyd bezeichnet. Nef[1]) sowie Baeyer und Villiger[2]) wiesen ihm dann die richtige Formel zu. H. I. Fenton erhielt aus Formaldehyd, M. Bamberger und Nußbaum[3]) aus Paraformaldehyd und konzentriertem Hydroperoxyd kristallisiertes Dioxymethylperoxyd. Auch Harries[4]) scheint bei Spaltungen von Ozoniden Di-oxymethylperoxyd erhalten zu haben, das er fälschlich als Formaldehydperoxyd

$H_2C\langle{}^{O}_{O}|$ bezeichnete. Neuerdings haben auch Briner und Schnorf[5]) bei Einwirkung von Wasser auf Äthylenozonid (dimeres?) das Auftreten von Di-oxymethylperoxyd beobachtet. Es bildet sich nach F. G. Fischer auch bei der Einwirkung von Ozon auf Dimethyläther bei tiefer Temperatur neben Ameisensäureester[6]). Schließlich tritt es auch als Zwischenprodukt auf bei der bekannten Bestimmung des Formaldehyds nach Blank und Finkenbeiner[7]) mit Hydroperoxyd und Alkali. Hierbei entsteht überraschenderweise Wasserstoff. Die Reaktion von Formaldehyd mit Hydroperoxyd wurde später von H. Geisow[8]) sowie auch von C. A. Lyford[9]) weiter untersucht. Die eigentliche Aufklärung brachte erst die umfangreiche Untersuchung von Wieland und Wingler[10]) durch Reindarstellung des Di-oxymethylperoxyds und zahlreiche Zerfallsversuche, welche gleichzeitig die Richtigkeit der Formel von Nef und v. Baeyer bewiesen. Auch widerlegt Wieland die von Bach und Generosow[11]) über den Ablauf der Blank- und Finkenbeiner'schen Reaktion geäußerten Anschauungen.

1) Ann. **298**, 262, 328 (1897).
2) B. **33**, 2485 (1900).
3) Monatsh. **40**, 415 (1919). Fenton, Proc. Roy. Soc. A. **90**, 492 (1914).
4) Ann. **343**, 311 (1905).
5) Helv. chim. act. **12**, 154; C. 1929, I 1798.
6) Ann. **476**, 244 (1929).
7) B. **31**, 2979 (1898).
8) B. **37**, 515 (1904).
9) Journ. Am. chem. Soc. **29**, 1227; C. 1907, II, 1397.
10) Ann. **431**, 301 (1923).
11) B. **55**, 3560 (1922).

Di-oxymethylperoxyd wird nach Wieland am besten erhalten durch eintägiges Stehenlassen von 2 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. H_2O_2 in Ätherlösung und Eindunsten im Vakuum. Die Ätherlösung bereitet man sich, indem man einerseits eine 40%ige Formalinlösung, andererseits eine 25%ige H_2O_2-Lösung mit dem doppelten Volumen Äther schüttelt, wobei eine etwa 5%ige Formaldehyd- und eine 3%ige H_2O_2-Lösung entsteht, und die Ätherlösungen mit Natriumsulfat trocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Rückstand ist oft schwer zur Kristallisation zu bringen. Man lasse sich keinesfalls verleiten, die Kristallisation durch Reiben mit einem Glasstab herbeizuführen. Hierbei ereignete sich einmal eine heftige Explosion[1]. Das Peroxyd kann aus Äther oder Chloroform umkristallisiert werden und bildet lange glänzende Prismen, die bei 62—64° schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol sowie in warmem Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Äther, schwer löslich ist es in Benzol und Chloroform. Dioxymethylperoxyd ist ziemlich explosiv, beim Überhitzen im Röhrchen verpufft es mit lautem Knall unter Feuererscheinung.

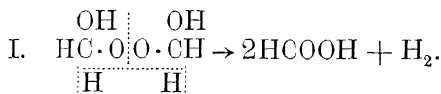
Das Peroxyd ist in festem Zustand recht beständig, auch in der wässerigen Lösung sind zunächst die charakteristischen Reaktionen des Formaldehyds und Hydroperoxyds nicht zu beobachten, bald tritt jedoch Zersetzung ein. Dabei tritt Wasserstoffentwicklung auf. Di-oxymethylperoxyd macht aus HJ ziemlich rasch Jod frei, oxydiert schweflige Säure zu Schwefelsäure und dehydriert Hydrochinon fast augenblicklich zu Chinon. Bei der Reduktion entsteht Formaldehyd.

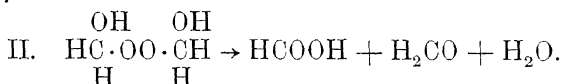
Besonders empfindlich ist das Peroxyd gegen die katalytische Wirkung von Metallen, wie Silber (auch Silberoxyd), Kupferbronze und besonders Palladium. Palladiumschwarz zersetzt seine wässerige Lösung unter stürmischer Wasserstoffentwicklung, wobei gleichzeitig Formaldehyd und CO_2 auftritt. Die Kohlensäure stammt aus dem katalytischen Zerfall der primär gebildeten Ameisensäure, der abgespaltene Wasserstoff wird zum Teil durch das Pd aktiviert und so die Peroxydbrücke unter Formaldehydbildung reduziert.

---

1) Wieland u. Sutter, B. **63**, 74 (1930). (Die Explosion wurde vielleicht durch die spontan einsetzende Kristallisation ausgelöst?)

In wäßriger neutraler und saurer Lösung erfolgt Zerfall in Ameisensäure und H_2:

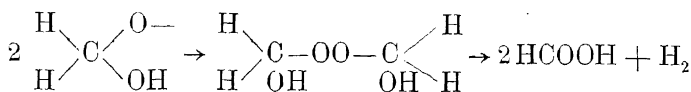
$$\text{I.}\quad \begin{matrix} \text{OH} & \vdots & \text{OH} \\ \text{HC}\cdot\text{O} & \vdots & \text{O}\cdot\text{CH} \\ \vdots\,\text{H} & & \text{H}\,\vdots \end{matrix} \rightarrow 2\,\text{HCOOH} + \text{H}_2.$$

Diese Reaktion wird aber noch von einer Nebenreaktion begleitet:

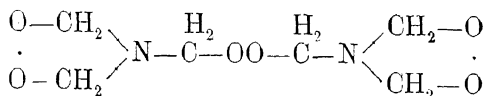
$$\text{II.}\quad \begin{matrix} \text{OH} & & \text{OH} \\ \text{HC}\cdot & \text{OO} & \cdot\text{CH} \\ \text{H} & & \text{H} \end{matrix} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}.$$

Der Zerfall nach II. erfolgt vermutlich über Monooxymethylhydroperoxyd $\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{HC}\cdot\text{OOH}\\ \text{H}\end{matrix}$ als Zwischenprodukt, das durch Hydrolyse entstanden ist und unter Wasserabspaltung Ameisensäure bildet. Diese Zersetzung nach II. wird übrigens beim alkalischen Zerfall des Di-oxyäthylperoxyds Hauptreaktion. In alkalischer Lösung zerfällt Di-oxymethylperoxyd ausschließlich nach I., also unter Bildung von zwei Molekülen Ameisensäure und einem Molekül H_2 aus einem Molekül Peroxyd, wie Wieland durch zahlreiche Versuche bewiesen hat. Der entbundene Wasserstoff ist im Gegensatz zu dem bei der Zersetzung des Methylhydroperoxyds, Oxydimethyl- und Oxydiäthylperoxyds gebildeten vollkommen reaktionslos, entfärbt z. B. Methylenblau nicht. Es bildet sich also das H_2-Molekül, ehe die Atome das molekulare Kraftfeld verlassen haben. Bei Zusatz von Wasserstoffakzeptoren wie Hydroperoxyd oder Chinon zum zerfallenden Peroxyd ist daher die entstehende Wasserstoffmenge nicht vermindert. Die für den Hydroperoxydzerfall und den katalytischen Zerfall von Diäthylperoxyd mit Eisen gültige intermolekulare Reaktion, wo ein Molekül Peroxyd ein anderes hydriert, findet hier beim alkalischen Zerfall nicht statt.

Di-oxymethylperoxyd wird auch bei der Elektrolyse des Formaldehyds bei Gegenwart von Alkali als Zwischenprodukt eine Rolle spielen. Als Endprodukte entstehen Ameisensäure und Wasserstoff. Nach den Untersuchungen von E. Müller[1]) entsteht über das Ion des Formaldehydhydrats

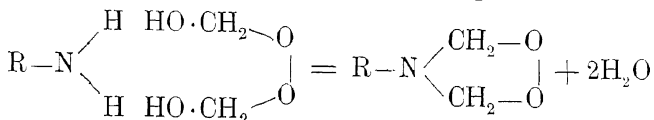
1) Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 367; Ann. **420**, 241 (1920).

das Radikal: $\begin{matrix} H\diagdown & & \diagup O- \\ & C & \\ H\diagup & & \diagdown OH \end{matrix}$, welches aber nichts weiter ist als die monomere Form des Di-oxymethylperoxyds. Es geht dann unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms in Ameisensäure über. So ist die gleichzeitige Bildung von Ameisensäure und Wasserstoff an der Anode zu erklären. Die Anschauung Wielands[1]) über den Vorgang ist etwas anders: Durch Dehydrierung des Formaldehydhydrats entsteht Oxymethoxyl, das sich zu Di-oxymethylperoxyd polymerisiert und dann unter dem Einfluß des Alkalis in Ameisensäure und molekularen Wasserstoff zerfällt:

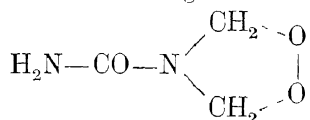
$$2\begin{matrix} H\diagdown & & \diagup O- \\ & C & \\ H\diagup & & \diagdown OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H\diagdown & & & & \diagup H \\ & C-OO-C & & & \\ H\diagup & OH & & OH & \diagdown H \end{matrix} \rightarrow 2\,HCOOH + H_2$$

Wie schon von Legler[2]) beobachtet wurde, liefert Dioxymethylperoxyd mit Ammoniak einen sehr brisanten, kristallinen Körper. Baeyer und Villiger[3]) erhielten dieselbe Verbindung aus Formaldehyd, Hydroperoxyd und Ammoniak, Leulier[4]) aus Urotropin und Hydroperoxyd. Wie von v. Girsewald und Siegens[5]) nachgewiesen wurde, ist die Formel von Leulier nicht richtig. Sie erteilen dem Hexamethylentriperoxyddiamin folgende Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} O-CH_2\diagdown & & & & \diagup CH_2-O \\ \cdot & N-\overset{H_2}{C}-OO-\overset{H_2}{C}-N & & & \cdot \\ O-CH_2\diagup & & & & \diagdown CH_2-O \end{matrix}$$

Nach v. Girsewald und Siegens[6]) reagieren Stickstoffbasen mit Formaldehyd und Hydroperoxyd ganz allgemein, indem das zunächst gebildete Di-oxymethylperoxyd mit dem Aminwasserstoff zwei Moleküle Wasser abspaltet:

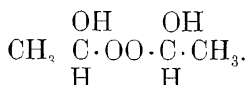
$$R-N\begin{matrix} \diagup H & HO\cdot CH_2\diagdown O \\ & \qquad | \\ \diagdown H & HO\cdot CH_2\diagup O \end{matrix} = R-N\begin{matrix} \diagup CH_2-O \\ \qquad | \\ \diagdown CH_2-O \end{matrix} + 2H_2O$$

---

1) H. Wieland, Ann. **431**, 311 (1923).
2) B. **18**, 3343 (1885).
3) B. **33**, 2485 (1900).
4) C. 1917, II, 102.
5) B. **54**, 490 (1921).
6) B. **54**, 492.

Harnstoff reagiert unter Bildung von Dimethylenperoxydcarbamid:

$$H_2N-CO-N\begin{cases} CH_2-O \\ \quad\quad | \\ CH_2-O \end{cases}$$

Hydrazinsulfat, Formaldehyd und Hydroperoxyd liefert ebenfalls ein Additionsprodukt, dem v. Girsewald[1]) folgende Konstitution zuschreibt: $CH_2 = N-N\begin{cases} CH_2-O \\ \quad\quad | \\ CH_2-O \end{cases}$. Alle diese Verbindungen sind explosiv und werden durch verdünnte Säuren wieder in die Ausgangsprodukte gespalten.

b) Di-oxyäthylperoxyd.

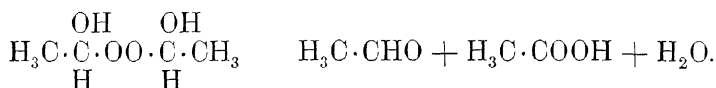
$$CH_3 \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot OO \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CH_3.$$

Schon von Blank und Finkenbeiner[2]) und von Heimrod und Levene[3]) sind einige Versuche über die Einwirkung von Acetaldehyd auf H_2O_2 gemacht worden. Di-oxyäthylperoxyd wurde zuerst von Baeyer und Villiger[4]) erhalten, jedoch nicht weiter untersucht. Erst Wieland mit Wingler[5]) hat es durch Zusammenwirken von zwei Molekülen Acetaldehyd und einem Molekül Hydroperoxyd in ätherischer Lösung und Abdunsten des Äthers rein erhalten und besonders seine Zersetzung näher untersucht. Es wurde auch unter den Autoxydationsprodukten des Äthers gefunden (näheres hierzu siehe Kap. 7).

Di-oxyäthylperoxyd ist ein ziemlich dünnflüssiges Oel von schwach stechendem, etwas an Paraldehyd erinnerndem Geruch, das leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol ist. Auch ist es etwas flüchtig. Besonders explosiv ist dieses Peroxyd nicht, neigt jedoch beim Erwärmen und längerem Stehen zur Umwandlung in das hochexplosive Di-äthylidendiper-

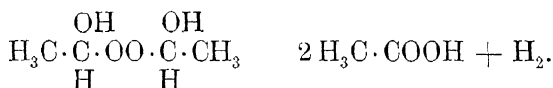
1) B. **54**, 429.
2) B. **31**, 2979 (1898).
3) Biochem. Z. **29**, 31 (1910).
4) B. **33**, 2484 (1900).
5) Ann. **431**, 311 (1923).

oxyd. (Siehe Kap. 8 über Alkylidenperoxyde.) In wäßriger Lösung, besonders unter dem Einfluß von Säure, wird es in seine Komponenten Acetyldehyd und Hydroperoxyd hydrolysiert. Bei der jodometrischen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in angesäuerter KJ-Lösung wurde daher die berechnete Menge erhalten.

Di-oxyäthylperoxyd ist also teilweise in seine Bestandteile dissoziiert, worauf wohl auch seine Flüchtigkeit zurückzuführen ist, und gibt daher die Reaktionen des Acetaldehyds und Hydroperoxyds. Beim Zerfall, z. B. durch Kochen mit Wasser, liefert es keinen Wasserstoff, sondern es bildet neben der Dissoziation in Aldehyd und Hydroperoxyd auch Acetaldehyd und Essigsäure:

$$H_3C\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OO\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CH_3 \qquad H_3C\cdot CHO + H_3C\cdot COOH + H_2O.$$

Diese Zerlegung in Säure und Aldehyd verläuft quantitativ bei der Einwirkung starker Lauge (2n) auf Di-oxyäthylperoxyd.

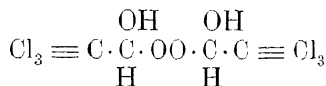
Bei Gegenwart von Metallen, wie feinverteiltem Silber, verläuft auch der alkalische Zerfall des Di-oxyäthylperoxyds zum Teil wie der des Di-oxymethylperoxyds unter H_2-Abspaltung[1]):

$$H_3C\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot OO\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CH_3 \qquad 2\,H_3C\cdot COOH + H_2.$$

Die obige und diese Reaktion verlaufen dann nebeneinander, wobei die letztere günstigstenfalls 45 % der Gesamtreaktion ausmacht.

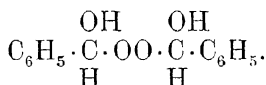
L. Reiner[2]) ist auf Grund seiner Untersuchung über den Verlauf der Acetaldehydoxydation der Ansicht, daß sich Di-oxydiäthylperoxyd noch mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd zusammenlagern könne: $(CH_3COH)_3H_2O_2$, für welche Verbindung er auch verschiedene Konstitutionsformeln vorschlägt. Für die Existenz einer derartigen Verbindung liegen allerdings sonst keine Anhaltspunkte vor. (Vergl. dazu auch Kap. 7).

1) Wieland und Rau, Ann. **436**, 259 (1923).
2) Z. anorg. Chem. **141**, 363 (1924).

c) **Di-trichloroxyäthylperoxyd** (Di-chloralperoxydhydrat).

$$\begin{array}{c} \quad\ \ OH \quad\ \ OH \\ Cl_3 \equiv C\cdot C\cdot OO\cdot C\cdot C \equiv Cl_3 \\ \quad\ \ H \quad\quad H \end{array}$$

Dieses von Baeyer und Villiger[1]) dargestellte Peroxyd ist wesentlich beständiger. Es wird aus einer ätherischen Hydroperoxyd-Lösung und Chloral erhalten oder besser aus Chloral und Caro'scher Säure. Aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert, bildet es Tafeln vom Schmp. 122°. Es zeigt sich hier, wie im Falle des Chloralhydrats, daß die drei Chloratome auch die Stabilität der peroxydischen Acetalbindung erhöhen.

Von Nef[2]) ist ein phenylsubstituiertes Di-oxymethylperoxyd kurz beschrieben worden, das Di-phenyloxymethylperoxyd:

$$\begin{array}{c} OH \quad\ OH \\ C_6H_5\cdot C\cdot OO\cdot C\cdot C_6H_5. \\ H \quad\quad H \end{array}$$

Es wird durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Benzaldehyd erhalten.

Höhere Di-oxyalkylperoxyde.

Es hat sich nun gezeigt[3]), daß fast alle Aldehyde einer Addition an Hydroperoxyd zugänglich sind. Besonders leicht reagieren die höheren aliphatischen Aldehyde, aber auch substituierte Benzaldehyde reagieren glatt unter Di-oxyalkylperoxydbildung. Für fast alle diese Peroxyde ist das Zusammenwirken von zwei Molekülen Aldehyd und einem Molekül Hydroperoxyd in Äther und Abdestillieren des Äthers bei Zimmertemperatur nach eintägigem Stehenlassen als Darstellungsmethode geeignet. Für die Gewinnung der kristallisierbaren und schwerer löslichen Vertreter dieser Reihe (aliphatische von C_7 aufwärts und aromatische) ist es jedoch bequemer, den Aldehyd in Eisessig zu lösen und mit der berechneten Menge Perhydrol zu versetzen. Unter Erwärmung erfolgt sofort die Anlagerung. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Di-oxyalkylperoxyd in kurzer Zeit in guter Ausbeute sehr schön

1) B. **33**, 2481. 2) Ann. **298**, 292 (1897).
3) A. Rieche; noch nicht veröffentlicht.

rein aus. Bei Verzögerung der Kristallisation kann auch etwas Wasser zugesetzt werden.

Die Di-oxyalkylperoxyde sind wesentlich beständiger als die im Kap. 4 beschriebenen Oxyalkylhydroperoxyde, aus denen sie sich unter Hydroperoxydabspaltung bilden können. Besonders die höheren Glieder vertragen sogar einige Zeit das Kochen mit Wasser. Auch in Eisessig kann man sie kurze Zeit unzersetzt erwärmen. Allmählich bilden sie hier aber doch Säure neben Aldehyd. Sie reagieren stark gegen angesäuerte Jodkaliumlösung, soweit sie löslich sind. Die höchsten Glieder reagieren jedoch nicht quantitativ. Man kann sie vollständig zur Reaktion bringen, indem man sie in Alkohol löst und die alkoholische Lösung in die angesäuerte Jodkaliumlösung unter Schütteln eintropfen läßt. Durch Kochen unter Rückfluß mit Titantrichloridlösung in einer Kohlensäure-Atmosphäre kann man ebenfalls den aktiven Sauerstoff quantitativ bestimmen und erhält dann ein Atom Sauerstoff (aktiv) für ein Molekül Peroxyd, wobei das Peroxyd zu Aldehyd reduziert wird. Die Oxygruppen haben keine sauren Eigenschaften. Mit Diazomethan reagiert der Wasserstoff nicht. Explosiv sind allein die niederen Glieder, die höheren verbrennen nur lebhaft.

Spielend werden Di-oxyalkylperoxyde durch verdünntes, lauwarmes Alkali gespalten. Dabei entstehen aus den höheren quantitativ die Ausgangskörper Aldehyd und Hydroperoxyd. Die niederen Peroxyde erleiden beim Erwärmen mit Alkali nebenher Umwandlung in Säure nnd Aldehyd, wie beim Dioxyäthylperoxyd beschrieben wurde. In Lösung neigen sie etwas zur Dissoziation in die Bestandteile. Auch die festen, reinen, kristallinen Körper haben immer noch den charakeristischen Aldehydgeruch. Erhitzt man höhere Peroxyde, z. B. Dioxyheptylperoxyd, im offenen Kolben mit Wasser etwa eine Stunde zum schwachen Sieden, so geht der Aldehyd mit den Wasserdämpfen weg, während das gesamte Hydroperoxyd im Wasser hinterbleibt. Dieser Versuch zeigt besonders deutlich, wie beständig die Aldehyde, die doch sonst durch Luftsauerstoff so leicht oxydiert werden, gegen Hydroperoxyd sind. Dies Verhalten ist nicht allein durch die Bildung der verhältnismäßig stabilen Di-oxyalkylperoxydform zu erklären; denn dann müßte die Oxydation bei einem Überschuß von Hydroperoxyd schneller

gehen. Das ist aber nicht der Fall. Mit dem Wachsen der Kette steigt auch die Stabilität gegen Hydrolyse. Beim Erwärmen in Eisessig entsteht neben Aldehyd und Hydroperoxyd auch reichlich Säure. Wahrscheinlich bildet sich die Säure auf dem Weg über Oxyalkylhydroperoxyd:

OH
R·C·O⋮OH unter Abspaltung von Wasser als Folge einer intra-
⋮H

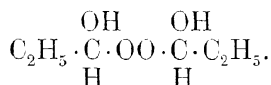
molekularen Dehydrierung und Hydrierung.

Di-oxyalkylperoxyde sind in Alkohol leicht löslich, die niederen auch in Äther, Benzol und Eisessig. Je länger die Kohlenstoffkette wird, desto geringer ist die Löslichkeit. In Wasser sind nur die einfachsten löslich. Zum Umkristallisieren ist am besten Äther oder auch Petroläther geeignet. Äther ist vor allem deswegen zu empfehlen, weil darin beigemengte Oxyalkylhydroperoxyde in Lösung bleiben.

Alle Di-oxyalkylperoxyde vom Di-oxypropyl- bis zum Di-oxyduodecylperoxyd wurden hergestellt [1]). Während Di-oxymethylperoxyd ein kristalliner Körper ist, sind die höheren vom Diäthyl- bis zum Di-valerylperoxyd flüssig. Erst Di-oxyheptylperoxyd ist wieder fest (Schmp. 64 °). Der Schmelzpunkt steigt dann bis zum Di-oxyduodecylperoxyd auf 84 °.

Di-oxyalkylperoxyde sind deswegen von Bedeutung, weil sie nach den über die Spaltung der Ozonide entwickelten Anschauungen (siehe später) als erste Zwischenstufen des hydrolytischen Ozonidabbaus anzusehen sind.

d) Di-oxypropylperoxyd (M = 150,1).

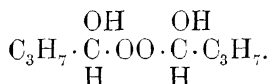
$$\begin{matrix} & OH & & OH & \\ C_2H_5\cdot & C & \cdot OO\cdot & C & \cdot C_2H_5. \\ & H & & H & \end{matrix}$$

Zu seiner Darstellung wird ein Molekül Hydroperoxyd in Äther mit zwei Molekülen Propylaldehyd versetzt und einen Tag stehen gelassen. Sodann wird der Äther im Vakuum mit Kapillare abgedampft und das Evakuieren noch etwa eine Stunde fortgesetzt. Das Peroxyd hinterbleibt als noch schwach aldehydisch riechendes Öl von Glycerinkonsistenz. Es verflüchtigt sich bei

1) Außer Di-oxyhexylperoxyd.

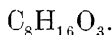
weiterem Evakuieren stark. Explosiv ist es nicht. Bei Zusatz von Phosphorpentoxyd erfolgt explosionsartige Zersetzung, beim Schütteln mit Wasser geht es unter Zersetzung in Lösung. Es macht rasch und stark Jod aus HJ frei. In Alkohol und Äther ist es spielend löslich, schwerer in Benzol und Petroläther.

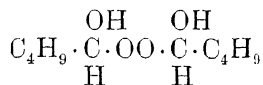
Läßt man Di-oxypropylperoxyd einige Tage in Äther über Phosphorpentoxyd stehen, erleidet es eine bemerkenswerte Umwandlung. Dunstet man den Äther ab und evakuiert einige Stunden scharf, dann bekommt man einen Körper, der im Gegensatz zum Di-oxypropylperoxyd ziemlich explosiv ist, und dessen Analyse auf die Formel $C_6H_{12}O_4$ stimmt. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff ist höher als beim Di-oxypropylperoxyd. Wahrscheinlich ist unter Abspaltung von Wasser und Propylaldehyd ein Propylidenperoxyd enstanden. (Siehe Kap. 8 Alkylidenperoxyde.)

e) Di-oxybutylperoxyd (M = 178,1).

$$\begin{array}{c} \quad OH \quad\;\; OH \\ C_3H_7\cdot C\cdot OO\cdot C\cdot C_3H_7. \\ \quad H \quad\;\;\; H \end{array}$$

Es wird wie üblich erhalten aus Butylaldehyd und Hydroperoxyd und ist ein ziemlich dickflüssiges Öl, das schwach nach Butylaldehyd riecht und unlöslich in Wasser ist. Beim Überhitzen im Reagensglas erfolgt nicht einmal stürmische Zersetzung.

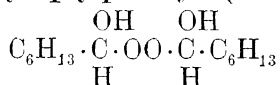
Bei achttägigem Stehen mit P_2O_5 in Ätherlösung wird ein Molekül Wasser abgespalten. Es entsteht ein Öl der Formel

$$C_8H_{16}O_3.$$

f) Di-oxyvalerylperoxyd (M = 206,1).

$$\begin{array}{c} \quad OH \quad\;\; OH \\ C_4H_9\cdot C\cdot OO\cdot C\cdot C_4H_9 \\ \quad H \quad\;\;\; H \end{array}$$

Zwei Mol. Valeraldehyd werden zu einem Mol. H_2O_2 in Äther gefügt und einen Tag stehen gelassen. Dann wird im Vakuum mit Kapillare abgedampft. Es hinterbleibt ein stark nach Valeraldehyd riechendes Öl von Glycerinkonsistenz, das nicht explosiv ist. Infolge von Dissoziation in Aldehyd und H_2O_2 ist hier kein reiner Körper zu erhalten. Je länger man evakuiert, umsomehr Aldehyd verflüchtigt sich. Das Peroxyd ist

schwer löslich in Wasser und wird durch verdünntes Alkali sofort gespalten. In organischen Lösungsmitteln, sogar in Petroläther ist es leicht löslich.

g) Di-oxyheptylperoxyd (M = 262,1).

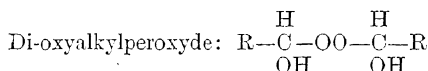
$$C_6H_{13} \cdot \underset{H}{\overset{OH}{C}} \cdot OO \cdot \underset{H}{\overset{OH}{C}} \cdot C_6H_{13}$$

Dieses ist das am leichtesten zugängliche höhere Di-oxyalkylperoxyd, da der zugehörige Aldehyd (Önanthol) billig zu haben ist oder aus Rizinolsäure leicht gewonnen werden kann. Zur Darstellung versetzt man eine Ätherlösung von 1 Molekül Hydroperoxyd mit zwei Molekülen Önanthol und läßt einen Tag stehen. Sodann wird aus einem Wasserbad von etwa 25° im Weithalskolben mit Kapillare im Vakuum zur Trockne verdampft, das Rohprodukt auf Ton gestrichen und schließlich aus Petroläther umkristallisiert, wobei nur kurz im Wasserbad erwärmt und dann sofort mit Eis gekühlt wird; Schmp. 64°. Das Peroxyd kann auch hergestellt werden, indem man in wenig Eisessig Önanthol und Hydroperoxyd in Form von Perhydrol löst und bis zur beginnenden Kristallisation mit Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehen ist das Peroxyd auskristallisiert.

Durch langsames Eindunsten einer Petrolätherlösung kann man zentimeterlange, schmale Platten erhalten.

Bei 8tägigem Stehen in Äther über P_2O_5 erleidet das Peroxyd eine bemerkenswerte Umwandlung in ein hochsiedendes Öl. Aus dem Peroxyd ist ein Molekül Wasser abgespalten worden. Der neue Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{28}O_2$; $d_4^{20} = 0{,}913$. Bei der Spaltung mit Alkali entsteht aus einem Mol. des Öls ein Mol. Önanthsäure, woraus hervorgeht, daß es nicht Heptylsäureanhydrid sein kann.

Auch die aromatischen und höheren aliphatischen Di-oxyalkylperoxyde können aus den entsprechenden Aldehyden und Hydroperoxyd in ätherischer Lösung in der üblichen Weise gewonnen werden. Bequemer ist es hier jedoch, diese in der auf S. 55 beschriebenen Weise mit Perhydrol in Eisessiglösung darzustellen. Umkristallisiert wird am besten aus warmem Äther, wobei nach dem Lösen des Peroxyds sofort mit Kältemischung zu kühlen ist.

Auch Di-oxyalkylperoxyde aromatischer Aldehyde, z. B. der verschiedenen Chlor- und Nitrobenzaldehyde, können leicht gewonnen werden. Dieser Addition an Hydroperoxyd scheinen fast alle Aldehyde zugänglich zu sein. Sie ist den bekannten Kondensationsreaktionen, die zur Charakterisierung der Aldehyde dienen, an die Seite zu stellen.

Di-oxyalkylperoxyde: $R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-R$

Name	Formel	Mol.-Gew.	Schm.-Punkt	Dargestellt aus
Di-oxyheptyl-peroxyd	$(C_6H_{13}-CHOH)_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	242,2	69°	Önanthol, umkristallisiert a. Petroläther
Di-oxyoctylperoxyd	$(C_7H_{15}-CHOH)_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	280,3	72°	Octylaldehyd
Di-oxynonyl-peroxyd[1])	$(C_8H_{17}-CHOH)_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	318,4	74°	Nonylaldehyd od. Spaltung d. Ölsäureozonids
Di-oxydecylperoxyd	$(C_9H_{19}-CHOH)_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	346,4	82°	Decylaldehyd
Di-oxyundecyl-peroxyd	$(C_{10}H_{21}-CHOH)_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	374,5	84°	Undecylaldehyd
Di-oxyduodecyl-peroxyd[2])	$(C_{11}H_{23}-CHOH)_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	402,6	84°	Duodecylaldehyd
Di-o-chlorphenyl-oxymethylperoxyd	$(C_6H_4Cl-CHOH)_2<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	315,1	80°	o-Chlorbenzaldehyd, umkrist. a. Benzol

1) Dieses Peroxyd ist identisch mit dem von Harries bei der Ölsäureozonidspaltung erhaltenen sogenannten Nonylaldehydperoxyd, siehe: Spaltung der Ozonide. Auch das „Azelaïnhalbaldehydperoxyd" ist ein Di-oxyalkylperoxyd des Azelaïnhalbaldehyds: A. Rieche und H. Sauthoff, Sitzungsber. d. physik.-med. Sozietät Erlangen, Bd. **61**, S. 369 (1929/30).

2) Geht bei fünfstündigem Erwärmen in etwas Eisessig zu 50 % in Duodecylsäure über, die man nach dem Verdünnen mit Wasser ausäthern kann (Schmelzp. 46°): $R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-R \rightarrow R-COOH + RCHO + H_2O$.

7. Peroxyde durch Autoxydation.

Unter Autoxydation versteht man jede Reaktion, welche unter Mitwirkung von Luftsauerstoff ein Element oder eine Verbindung sauerstoffreicher oder wasserstoffärmer macht[1]. Der Mechanismus dieser Reaktion ist natürlich in den einzelnen Fällen ganz verschieden, wird jedoch fast immer unter der Mitwirkung von Katalysatoren vor sich gehen, von denen das Eisen besonders wichtig ist[2]. Andererseits gibt es aber auch Stoffe, deren Anwesenheit in Spuren genügt, die Autoxydation zu hemmen oder ganz zu verhindern, wobei man zunächst an eine Vergiftung des Katalysators denken sollte. Aber es sind Fälle bekannt, wo ein und derselbe Stoff die Autoxydation eines Stoffes hemmt, die eines anderen aber fördert. Besonders verwickelt und noch nicht zu überblicken sind die Erscheinungen der „kombinierten Autoxydation“[3]: verschiedene oxydable Stoffe vermögen die Wirkung des Eisens bei der Autoxydation eines Substrates ungeheuer zu steigern.

Trotzdem zahlreiche wertvolle Einzeltatsachen über die Autoxydation schon lange bekannt waren, hatte man weder von ihrem Ablauf, noch weniger aber von der Rolle der Katalysatoren ein klares Bild. Systematische Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit des Eisens bei Oxydationsvorgängen in seiner Abhängigkeit von den verschiedensten Faktoren haben erst Wieland und Franke[3] in neuester Zeit an einer großen Zahl einfacher Beispiele vorgenommen. Auf die grundlegenden Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchung kann hier jedoch nur zu einem ganz kleinen Teil eingegangen werden, soweit sie in Beziehung zu organischen Peroxyden stehen.

Im Rahmen dieser Abhandlung seien lediglich die Fälle von Autoxydation besprochen, von denen man weiß, daß sie die vorübergehende oder endgültige Bildung organischer Peroxyde

1) Auch die Oxydationen unter Verwendung peroxydischen Sauerstoffs werden häufig Autoxydationen genannt.

2) Über Autoxydationen ohne Mitwirkung von Eisen siehe Wieland u. Franke, Ann. **464**, S. 173 (1928).

3) Wieland u. Franke, Ann. **464**, 101 (1928), Ann. **475**, 1 (1929).

im Gefolge haben[1]). Es scheiden also zum Beispiel alle Dehydrierungen aus, bei denen Hydroperoxyd durch Übergang in Wasser oder molekularer Sauerstoff durch Hydroperoxydbildung als Wasserstoffakzeptoren wirken. Von besonderer Wichtigkeit sind hier jedoch die Autoxydationen unter Bildung organischer Peroxyde, die schon vor längerer Zeit besonders von Engler und Weißberg zusammenfassend behandelt worden sind[2]). Auch bei manchen biochemischen Prozessen[3]), dabei ist besonders an die Assimilation der Kohlensäure[4]) zu denken, ist die intermediäre Bildung von organischen Peroxyden durch Luftsauerstoff wahrscheinlich.

---

1) Von allgemeiner Bedeutung für den Mechanismus der katalytischen Oxydationen sind die Schlüsse Wielands aus den eben erwähnten und anderen Untersuchungen. Sowohl bei der Aktivierung von H_2O_2 wie des molekularen Sauerstoffs sind Peroxyde des Eisens nicht als die Überträger anzusehen. Vielmehr dürfte sich das Eisen in einem Fe^{II}-Komplex befinden, (Näheres Ann. **475** u. zw. S. 16 [1929]), in welchem es auch vor Oxydation in Fe^{III} geschützt ist. Darauf deutet auch das Verhalten der kombinierten Autoxydationssysteme hin. Dieser Komplex lagert molekularen Sauerstoff ein, welcher als Wasserstoffakzeptor fungiert, sodaß H_2O_2 als erstes Produkt seiner Hydrierung entsteht. H_2O_2 kann nicht nachgewiesen werden, da es bei Gegenwart von Eisen schnell verschwindet. Statt Sauerstoff kann aber auch H_2O_2 bei katalytischen Autoxydationen Verwendung finden (Ann. **475**, 1). Auch hier soll die „Aktivierung" des H_2O_2 durch Fe in Wirklichkeit eine beschleunigte Dehydrierung des Substrats sein. Allerdings wird die Entstehung organischer Peroxyde auch nach Wielands Ansicht durch diese Dehydrierung nicht ohne weiteres verständlich.

Goldschmidt, Askenasy und Pierros, B. **61**, 223 (1928), sind der Ansicht, daß nicht eine komplexe Eisen-Substratverbindung für die Aktivierung von H_2O_2, sondern ein Fe^{II}-Superoxyd in Frage komme. Diese Ansicht wird auch von Manchot und Lehmann (Ann. **325**, 105 [1903], Ann. **460**, 179 [1928]) geteilt, welche die Existenz eines Fe_2O_5 nachgewiesen haben. Dieses Peroxyd müßte dann seinen gesamten Sauerstoff an das Substrat abgeben und wieder die Fe^{II}-Stufe bilden. (Siehe dagegen W. Franke, Ann. **475**, 37 [1929]).

Für die Entstehung von organischen Peroxyden durch Autoxydation hat die Annahme von solchen sauerstoffübertragenden „Primäroxyden" des Eisens ziemlich viel für sich. Doch könnte ja schließlich auch der im Eisen-Substratkomplex eingelagerte Sauerstoff als solcher unter Peroxydbildung abgegeben werden.

2) Engler und Weißberg, Krit. Studien . . .

3) Vergl. dazu F. Fichter, Zeitschr. Elektrochem. **27**, 487.

4) Siehe dazu Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, S. 242. Berlin, Springer. 1918.

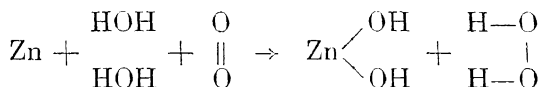
Das Prinzip der Theorie der Autoxydation von C. Engler[1]), mit der letzten Endes die von anderen Autoren wie Bach, sowie Baeyer und Villiger aufgestellten Theorien recht verwandt sind, ist kurz folgendes:

1. Direkte Autoxydation.

Der Sauerstoff als ungesättigtes Molekül lagert sich an andere additionsfähige Verbindungen an. Die entstehenden Verbindungen werden „Moloxyde" genannt (den Traube'schen Ausdruck „Holoxyd" = Ganzoxyd will Engler nur für Dioxyde, z. B. $\mathrm{Me}{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash\!\!\backslash O}{}}}$, nicht jedoch für die Peroxydgruppierung $\mathrm{Me}\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$ angewendet wissen). Dieser Autoxydationsvorgang ist von Energieabgabe begleitet. Die entstehenden Peroxyde — wie sie besser genannt seien — können sich in verschiedenster Weise durch intramolekulare Umlagerung oder Reaktion mit unveränderten Akzeptormolekülen sowie durch Wechselwirkung mit anderen Stoffen unter Bildung von anderen Peroxyden oder sauerstoffhaltigen Verbindungen weiter umsetzen.

2. Indirekte Autoxydation.

Es gibt auch Stoffe (Pseudoautoxydatoren), die durch Einwirkung auf einen anderen Körper dessen Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff veranlassen. Diesen Vorgang nennt Engler indirekte Autoxydation. Als Beispiel hierfür gibt er u. a. die Bildung von H_2O_2 aus Zink, Wasser und Sauerstoff:

$$\mathrm{Zn} + \begin{matrix}\mathrm{HOH} \\ \\ \mathrm{HOH}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{O}\end{matrix} \rightarrow \mathrm{Zn}\langle\begin{matrix}\mathrm{OH} \\ \\ \mathrm{OH}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{H{-}O} \\ | \\ \mathrm{H{-}O}\end{matrix}$$

Die Anschauungen von Engler, die in seinem Buch sehr ausführlich dargelegt sind, werden auch durch die kinetischen Untersuchungen von L. Reiner[2]) am System H_2O_2 + Acetaldehyd bestätigt.

Manche Autoxydationen unter Bildung organischer Peroxyde sind von praktischem Interesse. Bei der Oxydation wie Verbrennung organischer Stoffe ist häufig das inter-

1) Engler und Weißberg, Krit. Studien . . .
2) Z. anorg. Chem. **127**, 187 (1922).

mediäre Auftreten von Peroxyden anzunehmen. Es sei nur an die schon von Legler untersuchte sogenannte flammenlose Verbrennung des Äthers erinnert, die übrigens zur langsamen Oxydation des Äthers durch Luftsauerstoff in naher Beziehung steht. Eine bekannte Tatsache ist auch die vorübergehende Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Umsetzung des Knallgases. Als primäres Reaktionsprodukt des molekularen Sauerstoffs ist stets ein Peroxyd zu erwarten.

Peroxyde bei der Explosion von Kohlenwasserstoffen mit Luft.

Von besonderer technischer Bedeutung ist der Ablauf der Explosion von Kraftstoff/Luft-Gemischen im Verbrennungsmotor. Verschiedene Autoren wie Callendar[1]) sowie Benett und Mardleß[2]) schreiben hier der primären Entstehung von organischen Peroxyden eine besondere Bedeutung zu.

Mit dem thermischen Zerfall der aliphatischen Kohlenwasserstoffe befaßte sich Haber[3]) vor längerer Zeit. Nach seinen Versuchen zerfällt ein Paraffin bei hoher Temperatur zunächst immer in der Weise, daß ein kleiner aliphatischer Rest abgespalten wird und ein größerer, olefinischer, hinterbleibt: $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CH = CH_2 + CH_4$. Danach löst sich eine CH-Bindung schwerer als eine CC-Bindung. Anders ist der thermische Zerfall, wie aus den Untersuchungen von E. Berl und seinen Mitarbeitern[4]) hervorgeht, bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff. Danach muß man sich den oxydativen Zerfall gesättigter Kohlenwasserstoffe, wie er letzten Endes auch in den Explosionsmotoren stattfindet, so vorstellen: Beim Erhitzen aliphatischer Kohlenwasserstoffe werden zunächst Wasserstoffatome abgespalten. Diese reagieren mit O_2 zu H_2O_2 oder H_2O. Der organische Rest, zunächst als Radikal aufzufassen, fällt nun der Oxydation anheim, bezw. reagiert ebenfalls mit Sauerstoff unter Peroxydbildung. Diese Peroxyde zerfallen dann weiter.

1) Engineering **1927**, 123, 147, 182, 210.
2) Journ. chem. Soc. Lond. **127**, 3155 (1927).
3) Haber, Habilitationsschrift. München 1896.
4) Berl, Heise u. Winnacker, Z. physikal. Chem. A **139**, 453 (1928).

Das sogenannte Brennstoff-Klopfen des Motors ist nach der Peroxydtheorie auf die Bildung von Peroxyden zurückzuführen, deren bekanntlich heftiger, explosiver Zerfall einen Impuls erteilt, der eine verfrühte Explosion veranlaßt. Die Peroxydbildung bei der Explosion erweist sich also als besonderer Fall von Autoxydation. Nun scheint zunächst ein Widerspruch insofern zu bestehen, als gerade die klopffesten Kraftstoffe — Äthylenderivate — bekanntlich am leichtesten der Autoxydation unter Peroxydbildung anheimfallen. Dies Verhalten wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß die klopffesten, ungesättigten Kraftstoffe auch viel schwerer der Dissoziation in Kohlenstoffradikale unter Wasserstoffabspaltung unterliegen als die Paraffine. Diese aus Paraffinen entstandenen C-Radikale werden natürlich sehr leicht oxydiert, viel leichter als Olefine. Sie werden sich zunächst an Luftsauerstoff in derselben Weise anlagern wie Triphenylmethyl unter Peroxydbildung.

Der oxydative Zerfall des Hexans deutet nach Berl's Versuchen darauf hin, daß Alkylperoxyde als Zwischenprodukte auftreten. Entstehen doch dabei ganz ähnliche Verbindungen wie beim explosiven Peroxydzerfall, wie Aldehyde, Säuren, Kohlenoxyd, ungesättigte Verbindungen, besonders aber Formaldehyd. Formaldehyd und Kohlenoxyd sind auch meistens Produkte des explosiven Zerfalls von Alkylperoxyden. Es hat also den Anschein, als wenn der oxydative Zerfall von Kohlenwasserstoffen in den Zerfall der Alkylperoxyde einmündet[1]).

Die Wirkung eines Klopffeindes scheint nach den Versuchen von Berl in einer negativen Katalyse bei der Sauerstoffübertragung zu bestehen. Die Wasserbildung, die beim Überleiten von Hexan/Luftgemischen über erwärmte Kontaktmasse bereits bei etwa 350° eintritt, bevor CO oder CO_2 sich bildet, beginnt bei Gegenwart von Eisenpentacarbonyl erst bei wesentlich höherer Temperatur. Auf Grund der Ver-

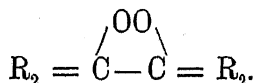
1) Bei dieser Gelegenheit sei auf die von Baeyer beobachtete langsame Explosion des Diäthylperoxyds (Seite 33) hingewiesen, sowie auch die Entstehung von Methan, CO, CO_2 und Wasserstoff bei der Spaltung des Ölsäureozonids, ein Beispiel für den Abbau einer C-Kette unter ganz milden Bedingungen (Rieche u. Sauthoff).

suche der I. G. Farbenindustrie[1]), nach denen organische Peroxyde mit Eisenkarbonylen leicht zerfallen, kann man auch annehmen, daß die Wirkung der schwermetallhaltigen Klopffeinde in der Abscheidung fein verteilten Metalls und der Verhinderung der Bildung von Peroxyden besteht. Bevor es zur Bildung von Peroxyden kommt, wird der Sauerstoff durch das fein verteilte Metall in Anspruch genommen. Etwas für sich hat auch die Annahme, daß es bei Gegenwart von fein verteilten Metallen nie zu einer Anreicherung von Peroxyden, die der Explosion den ersten Impuls geben, kommen kann, da diese sofort katalytisch weiter zerlegt werden.

Die Entscheidung der Frage, ob der Bildung organischer Peroxyde nur Bedeutung als Nebenreaktion zukommt, oder ob sie die normale Übergangsstufe bei der Explosion von Kohlenwasserstoff/Sauerstoffgemischen bildet, ist von großer Wichtigkeit.

Eine für die Praxis eine Rolle spielende Autoxydation ungesättigter Verbindungen ist das „Trocknen" der Öle, die in der Anstrichtechnik Verwendung finden. Dieser Vorgang wird durch eine Anlagerung von Luftsauerstoff an die mehrfache Bindung eingeleitet. Stoffe, welche die Übertragung von Sauerstoff begünstigen, z. B. verschiedene Schwermetallverbindungen, beschleunigen auch die „Trocknung".

a) Peroxyde aus Äthylenderivaten, Äthylenperoxyde

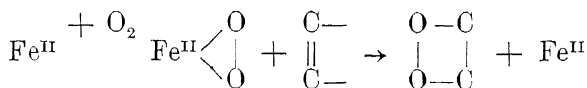
$$R_2 = \overset{\diagup OO \diagdown}{C - C} = R_2.$$

Die Äthylenderivate nehmen zum Teil besonders bei Belichtung aus der Luft leicht Sauerstoff auf unter Bildung von Peroxyden, die häufig wohldefinierte Verbindungen sind. Diese Anlagerungsverbindungen werden oft als Moloxyde bezeichnet. Als Moloxyde sollte man aber nur die primären, labilen Anlagerungsprodukte eines Sauerstoffmoleküls an andere Stoffe bezeichnen, wie sie z. B. auch bei Äthern und Aldehyden als erste Stufen der Autoxydation anzunehmen sind. Die Per-

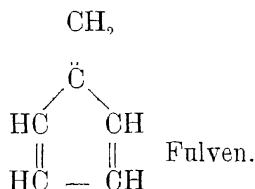
---

1) Siehe den Vortrag von A. Mittasch, Zeitschr. angew. Chem. **41**, 827 (1928).

oxyde, die man bis jetzt aus Äthylenderivaten erhalten hat, sind echte Alkylperoxyde, eben Alkylenperoxyde.

Was nun den Bildungsmechanismus der Alkylenperoxyde anbelangt, so kann man vorläufig noch nichts Sicheres darüber sagen. Auch steht wohl ihre Konstitution noch nicht unbedingt sicher fest. Wieland und Franke (a. a. O.) enthalten sich ebenfalls jeglicher Entscheidung über den Reaktionsmechanismus der Autoxydation ungesättigter Verbindungen, trotz ihres umfangreichen, besonders an Linolensäure und Lecithin gewonnenen Materials. Die Gültigkeit des zunächst naheliegenden Schemas:

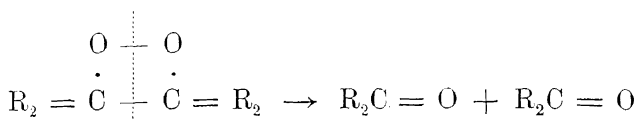
$$Fe^{II} \xrightarrow{+\,O_2} Fe^{II}\!\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right. + \begin{matrix} C- \\ \| \\ C- \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} O-C \\ |\quad\;\; | \\ O-C \end{matrix} + Fe^{II}$$

halten sie für unwahrscheinlich.

Amylen[1]) lagert bei Belichtung 1 Mol. Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyds $C_5H_{10}O_2$ an. Dieses ist eine zersetzliche, syrupartige Masse, die schnell weiterer Umwandlung unterliegt. Ebenso verhält sich Trimethyläthylen und Hexylen[2]). Wie schon Thiele[3]) beobachtete, nehmen Fulvene leicht Sauerstoff auf.

Engler und Frankenstein[4]) stellten am Dimethylfulven fest, daß 2 Moleküle Sauerstoff unter Bildung eines Diperoxyds angelagert werden. Dieses ist ein farbloser, körniger, hochexplosiver Körper, der nur sehr schwache Peroxydreaktionen gibt. Methyläthylfulven und Methylphenylfulven[4]) verhalten sich ganz ähnlich.

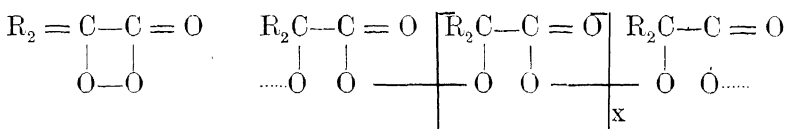
1) Engler B. **33**, 1094 (1900).
2) Engler B. **33**, 1095.
3) B. **33**, 666 (1900).
4) B. **34**, 2933 (1901).

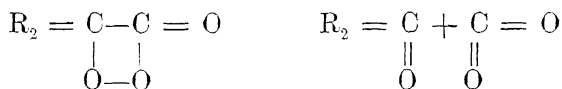
Ein wohl definiertes Tetraphenylpropenolperoxyd erhielt Kohler[1]).

Äthylenperoxyde zerfallen allgemein leicht unter Bildung von 2 Molekülen Aldehyd bezw. Keton:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \;\vdots\; \mathrm{O} \\ \cdot \quad\;\; \cdot \\ R_2 = C \;\vdots\; C = R_2 \end{array} \longrightarrow R_2C = O + R_2C = O$$

Bei der Autoxydation liefern das asymmetrische Diphenyläthylen[2]) und das Tri- und Tetrachloräthylen[3]) entsprechende Zerfallsprodukte. Das Peroxyd des Diphenyläthylens wurde von Staudinger[4]) dargestellt und untersucht. Diphenyläthylenperoxyd wird leicht erhalten beim Einleiten von Sauerstoff in Diphenyläthylen unter Belichtung. Es bildet eine schwach explosive, amorphe weiße Masse, die hochpolymer ist und keine Oxydationswirkungen besitzt. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es quantitativ in Benzophenon und Formaldehyd. Dieser Zerfall erinnert übrigens an den der Ozonide.

In diese Reihe gehören auch die sogenannten Ketenperoxyde[5]), die nur kurz erwähnt seien:

$$\begin{array}{c} R_2 = C - C = O \\ | \quad\; | \\ O - O \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_2C - C = O \\ | \quad\; | \\ \cdots O \quad O - \end{array} \left[\begin{array}{c} R_2C - C = O \\ | \quad\; | \\ - O \quad O - \end{array} \right]_x \begin{array}{c} R_2C - C = O \\ | \quad\; \cdot \\ - O \quad O \cdots \end{array}$$

Es sind hochexplosive und sehr zersetzliche Verbindungen, die in monomolekularem Zustande nicht bekannt sind, sich vielmehr sofort polymerisieren, ähnlich wie Äthylenperoxyde. Sie zerfallen auch leicht wie diese:

$$\begin{array}{c} R_2 = C - C = O \\ | \quad\; | \\ O - O \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_2 = C + C = O \\ \| \quad\; \| \\ O \quad\;\; O \end{array}$$

1) Journ. Am. chem. Soc. **36**, 177 (1906).

2) A. Klages und J. Heilmann B. **37**, 1449 (1904).

3) E. Erdmann, Journ. prakt. Chem. **85**, 78 (1912).

4) B. **58**, 1075 (1925).

5) Staudinger, B. **58**, 1079 (1925). Über die Einwirkung von H_2O_2 auf Keten siehe d'Ans u. Frey, B. **45**, 1848 (1912).

Bei der zuerst von Thunberg[1]) untersuchten Autoxydation von Lecithin und Linolensäure stellte Warburg[2]) fest, daß die durch Eisen katalysierte Reaktion zum Abschluß kommt, wenn von drei Doppelbindungen zwei je ein O_2 aufgenommen haben. Meyerhof[3]) zeigte, daß durch Thioglykolsäure diese Reaktion stark beschleunigt wird, wobei hier wohl nur bei Gegenwart von Schwermetall[4]) eine echte Katalyse vorliegt. Die Konstitution der Reaktionsprodukte ist nicht bekannt. Auch bei der von Harries und Stähler[5]) beobachteten Autoxydation des Carvons, der des β-Phellandrens von Wallach[6]), des Stilbens[7]) sowie des Isoeugenols[8]) zu Vanillin haben wir Peroxyde als Zwischenprodukte anzunehmen.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Cyclohexen wurde von Zelinsky und Borissow[9]) ein Cyclohexenperoxyd $C_6H_{10}O_2$ erhalten. Merkwürdigerweise reagierte nur die Hälfte des vorhandenen Kohlenwasserstoffs. Für dieses Verhalten konnte noch keine Erklärung gegeben werden[10]).

Schließlich seien hier die von Schönberg und seinen Mitarbeitern[11]) aufgefundenen Pseudobenzile erwähnt, welche einen besonderen Typus von Peroxyden darstellen:

```
     O — O
     |   |
R — C == C — R
```

Allerdings wird die Existenz dieser Pseudoform der Benzile auf Grund ihres Parachorwertes bezweifelt[12]).

---

1) Skand. Arch. f. Physiol. **24**, 90 (1910).
2) Ztschr. physiol. Chem. **92**, 231 (1914).
3) Pflügers Arch. ges. Physiol. **179**, 432 (1918); **199**, 531 (1923).
4) Wieland und Franke, Ann. **464**, 212 (1928).
5) Ann. **330**, 264 (1904).
6) Ann. **343**, 35 (1905).
7) Ciamician u. Silber, B. **36**, 4266 (1903).
8) Houben, Method. d. organ. Chemie, III. Aufl. 3, S. 378.
9) B. **63**, 2362 (1930).
10) Vielleicht ist es die Folge einer Cis-trans-Isomerie?
11) B. **55**, 1174, 3746, 3753 (1922).
12) A. Sippel, Zeitschr. angew. Chem. **42**, 873 (1929).

b) Ergosterinperoxyd.

Von besonderem Interesse für das Vitaminproblem ist das Ergosterinperoxyd von Windaus und Brunken[1]). Es ist eines der wenigen durch Autoxydation erhaltenen Peroxyde, das kristallisiert und wirklich klar definiert ist. Bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder mit sichtbarem Licht unter der Mitwirkung sensibilisierender Farbstoffe wird Ergosterin unter Addition von O_2 in ein schön kristallisierendes Peroxyd verwandelt: $C_{27}H_{42}O_3$ vom Schmelzpunkt 187°. Ergosterylacetat liefert das Peroxyd des Ergosterylacetats. Das Peroxyd des Acetats kann auch durch Acetylierung des Ergosterinperoxyds erhalten werden. Ergosterinperoxyd macht aus KJ schon in der Kälte Jod frei, es besitzt also eine sehr reaktionsfähige Peroxydgruppe. Trotzdem ist es aber recht widerstandsfähig, z. B. gegen alkoholische Kalilauge. Bei der Reduktion wird der Sauerstoff abgespalten unter Rückbildung von Ergosterin. Das Peroxyd gibt die für Vitamin A charakteristischen Farbreaktionen, antirachitische Wirkung besitzt es aber nicht. Dennoch ist das aus dem antirachitisch nicht wirksamen Peroxyd gewonnene Ergosterin durch Bestrahlung wieder antirachitisch wirksam zu machen. Daraus geht hervor, daß Ergosterin selbst und nicht eine Beimengung durch Bestrahlung in das Vitamin übergeht.

c) Rubrenperoxyd.

Rubren wurde von Ch. Moureu und seinen Mitarbeitern[2]) dargestellt und untersucht. Es ist ein orangeroter, fluoreszierender Farbstoff[3]), zur Gruppe der Phenylindene gehörig, dem vermutlich folgende Konstitution zukommt[4]), welche allerdings noch nicht ganz sichergestellt ist:

---

1) Ann. **460**, 225 (1928).

2) C. r. **182**, 1440; C. 1926, II, 890; C. r. **186**, 1027; C. 1928, I, 2718. C. r. **185**, 1085; C. 1928, I, 507.

3) Über die Rolle fluoreszierender Farbstoffe sowie von Schwermetallsalzen bei Photooxydationen siehe K. Noack, Zeitschr. f. Botan. **17**, 481 (1925), Naturw. **14**, 383 (1926), Biochem. Z. **183**, 153 (1927).

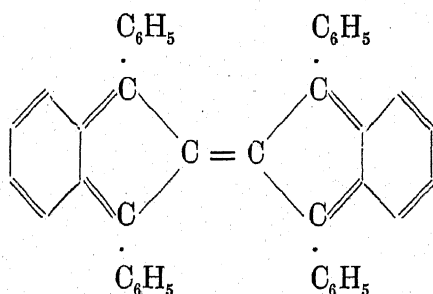
4) Bull. Soc. chim. **43**, 1371; C. 1929, I, 1102; Rec. Trav. chim. **48**, 826; C. 1929, II, 2783.

$$C_6H_5 \qquad C_6H_5$$

$$C \qquad C$$

$$C = C$$

$$C \qquad C$$

$$C_6H_5 \qquad C_6H_5$$

Der Farbstoff nimmt an der Luft unter Mitwirkung des Lichtes Sauerstoff auf, wobei Entfärbung und Verlust der Fluoreszenz eintritt. Es entsteht Rubrenperoxyd $C_{42}H_{28}O_2$, das nur in Form von Kristallösungsmittelverbindungen vorkommt, aus Äther z. B. Schmelzp. 192—193°, aus Aceton Schmelzp. 186—188°. Dieses Peroxyd hat die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Erwärmen unter Abspaltung von O_2 und Ausstrahlung eines gelbgrünen Lichtes zu dissoziieren. Daneben tritt auch CO_2 auf. So kann bis zu 80% des Peroxydsauerstoffs wieder abgespalten werden.

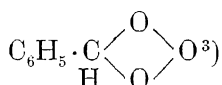
Dieses Verhalten erinnert teilweise an das Hämoglobin und sein Peroxyd, das Oxyhämoglobin. Es ist im Hinblick hierauf und besonders auf das Problem der Assimilation sehr wichtig, die Gruppierung genau kennen zu lernen, die eine solche Anlagerung von Sauerstoff unter Verbrauch von Lichtenergie und seine vollständige Abspaltung unter Aussendung von Licht ermöglicht.

d) Autoxydation der Aldehyde.

Aldehyde sind gegen Luftsauerstoff recht empfindlich, gegen Hydroperoxyd dagegen ziemlich resistent. Letzten Endes führen beide Mittel zur Oxydation, doch ist der Weg, auf welchem diese erfolgt, ganz verschieden. Die Ursache für die Widerstandsfähigkeit gegen Hydroperoxyd ist die Bildung stabiler Additionsverbindungen mit Aldehyden. Zunächst lagern sich Aldehyde zu Oxyalkylhydroperoxyden, bei Vorhandensein von mehr Aldehyd zu Di-oxyalkylperoxyden, mit Hydroperoxyd zusammen. Oxyalkylperoxyde bilden unter Wasserabspaltung als Folge einer intramolekularen Disproportionierung allmählich Säuren, während Di-oxyalkylperoxyde vermutlich nur in der Geschwindigkeit ihrer Dissoziation in Oxyalkylhydroperoxyde unter Säurebildung zerfallen. Unter Mitwirkung von Kataly-

satoren tritt allerdings leicht Oxydation der Aldehyde, d. h. eigentlich weiterer Umsatz der durch Anlagerung an Hydroperoxyd entstandenen Peroxyde ein.

In Wasser addieren sich Aldehyde nur zum Teil an Hydroperoxyd. Hier müssen wir in erster Linie das Vorliegen von Aldehydhydrat annehmen, soweit die Aldehyde wasserlöslich sind. Nach Wieland (a. a. O.) ist die Oxydation der Aldehyde zu Säuren mit Oxydationsmitteln in Wasser als Dehydrierung des Hydrates aufzufassen[1], die bei Anwesenheit von Sauerstoff von einer Autoxydation begleitet wird. Die Oxydation der Aldehyde durch Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser verläuft zweifellos über Peroxyde als Zwischenstufen. Schon Bach[2]) nahm beim Benzaldehyd als primäres Anlagerungsprodukt des Sauerstoffs ein Peroxyd folgender Konstitution an:

$$C_6H_5 \cdot \underset{H}{C} \left\langle \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} \right\rangle O$$ [3]

Baeyer und Villiger[4]) wiesen nach, daß Benzopersäure intermediär auftritt und betrachten daher diese als das Zwischenprodukt der Benzaldehydautoxydation. Engler und Weißberg[5]) vermuten die Entstehung eines primären Moloxydes, etwa wie Bach es formuliert, das sich dann erst zu Benzopersäure umlagert. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird dadurch bewiesen, daß frisch autoxydierter Benzaldehyd, wie Staudinger[3]) fand, stärkere Oxydationswirkungen äußert als Benzopersäure. Es muß sich also ein sehr reaktionsfähiges Peroxyd bilden. Daß dieses sich dann aber tatsächlich zu

---

1) L. Reiner, Z. anorg. Chem. **141**, 363 (1924), hält auch diese Reaktion auf Grund seiner Untersuchung über die Oxydation des Acetaldehyds durch Hydroperoxyd zum Teil für eine Autoxydation. Es wurde mehr Essigsäure gebildet, als Hydroperoxyd verbraucht war. Dieser Sauerstoffzuwachs konnte nur der Luft entstammen. Daraus, daß Überschuß von Aldehyd die Oxydation beschleunigt, schließt er auf ein Anlagerungsprodukt der Formel $(CH_2—CHO)_3H_2O_2$, das besonders autoxydabel sein soll. Allerdings konnte eine derartige Anlagerungsverbindung bisher noch nie isoliert werden.

2) Monit. Scientif. 1897, S. 479.

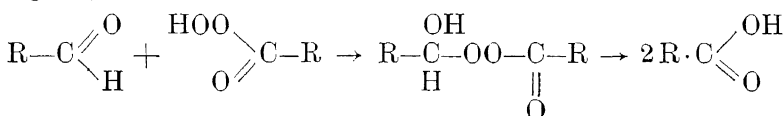
3) Vgl. auch Staudinger, B. **46**, 3533 (1913).

4) B. **33**, 1569 (1900).

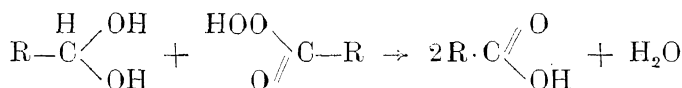
5) Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904.

Benzopersäure umlagert, geht einmal aus der Isolierung dieser Säure[1]) hervor, ferner aus der Tatsache, daß man die Persäuren aus autoxydierten Aldehyden mit Säureanhydriden als Acylperoxyde abfangen kann[2]). Die primäre Anlagerung von O_2 wird unter dem katalytischen Einfluß von Metallen vor sich gehen[3]). Sie kann auch verhindert werden[4]).

Den weiteren Umsatz der Benzopersäure kann man sich folgendermaßen vorstellen: Oxyalkylhydroperoxyde addieren sich bekanntlich mit Aldehyden zu Di-oxyalkylperoxyden. Genau so ist anzunehmen, daß die gebildete Persäure sich an Aldehyd unter Bildung eines Peresters des Aldehydhydrates anlagert[5]):

$$R{-}C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}HOO\diagdown\\ O\diagup\!\!\!\diagup\end{smallmatrix}C{-}R \rightarrow R{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}{-}OO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R \rightarrow 2\,R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$$

Dieser ist nicht beständig und zerfällt in zwei Moleküle Säure. Diese Autoxydation, die nur unter Ausschluß von Wasser vor sich geht, verläuft ziemlich schnell.

Bei Autoxydation unter Anwesenheit von Wasser aber wird nebenher die schon erwähnte Dehydrierung des Aldehydhydrats durch den Wasserstoffakzeptor vor sich gehen[5]):

$$R{-}\overset{H}{C}\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}HOO\diagdown\\ O\diagup\!\!\!\diagup\end{smallmatrix}C{-}R \rightarrow 2\,R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + H_2O$$

Diese verläuft wesentlich langsamer als die Autoxydation ohne Mitwirkung von Wasser. Auch die Autoxydation der Ketosäuren wird über ein peroxydisches Zwischenprodukt erfolgen[6]).

e) Die Autoxydation der Äther.

In autoxydiertem Äther sind schon seit langer Zeit die verschiedensten peroxydischen Stoffe vermutet worden. Von

1) Jorissen und v. d. Beck, C. 1926, I, 2616; 1927, I, 2625.

2) Nef, Ann. **298**, 284 (1877). Freer und Novy, Journ. Am. chem. Soc. **27** (1902).

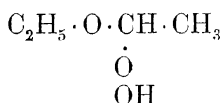
3) Kuhn und Meyer, Naturwiss. **16**, 1028 (1928).

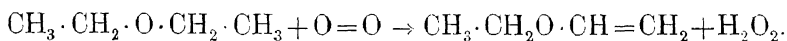
4) Brunner, Helv. chim. act. **10**, 707 (1927).

5) H. Wieland, B. **54**, 2356 (1921).

6) Wieland und Wingler, Ann. **436**, 229 (1923).

allen Autoren wird die Entstehung von Hydroperoxyd bestätigt. Experimentell ist der Frage erst Clover[1]) nähergetreten. Er isolierte den schon oft beobachteten explosiven öligen Körper, der beim Eindampfen des Äthers hinterbleibt und schrieb ihm folgende Konstitution zu:

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \\ \dot{O} \\ OH \end{array}$$

Die Verbindung wäre als Alkyläther eines Oxyalkylhydroperoxyds aufzufassen, entstanden durch Umlagerung eines primären Additionsproduktes von O_2 an Äther. Das Peroxyd zerfiel in: CO_2, CH_4, CH_3CHO und C_2H_5OH, was sich mit der Formulierung gut verträgt. Es läge hier also ein Verteilungsverhältnis von H_2O_2 zu $CH_3 \cdot CHO$ wie 1 : 1 vor. Dies wurde neuerdings von H. King[2]) bestätigt, der auch in autoxydiertem Äther dieses Verteilungsverhältnis feststellte. Die von Wieland[3]) untersuchte Rückstandsprobe von autoxydiertem Äther bestand jedoch zum größten Teil aus Di-oxyäthylperoxyd. Dieses ist nach Wieland durch Dehydrierung von Äther mit Luftsauerstoff zu Äthylvinyläther oder Divinyläther entstanden:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3 + O{=}O \rightarrow CH_3 \cdot CH_2O \cdot CH{=}CH_2 + H_2O_2.$$

So wird auch das beobachtete Auftreten von Vinylverbindungen im oxydierten Äther verständlich. Dieser Vinyläther zerfällt dann durch hydrolytische Spaltung in Acetaldehyd und Alkohol. Damit würde übrigens auch 1 Mol H_2O_2 + 1 Mol Aldehyd entstehen, wenn sich nicht vorher Divinyläther bildete, der bei seiner hydrolytischen Spaltung aber keinen Äthylalkohol liefern könnte. In naher Beziehung zur Autoxydation durch Sauerstoff steht die Oxydation der Äther durch Ozon. Diese Reaktion wurde von F. G. Fischer[4]) untersucht, welcher neben Hydro-

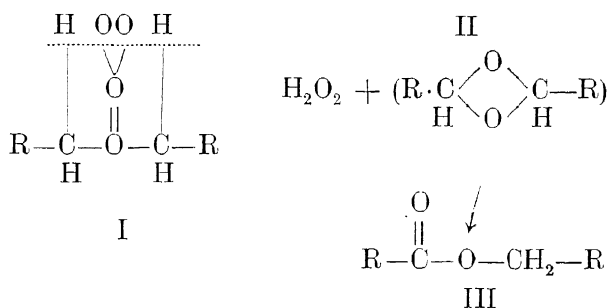
1) Journ. Am. chem. Soc. **44**, 1107 (1922); C. 1923, I, 646 (1923). Über Autoxydation höherer Homologen des Äthers siehe Clover, Journ. Am. chem. Soc. **46**, 419; C. 1924, I, 1919.

2) Journ. chem. Soc. Lond. 1929, 738; C. 1929, II, 24.

3) Ann. **431**, 316 (1923).

4) Ann. **476**, 233 (1929).

peroxyd und Aldehyd die Bildung von Ester als Hauptreaktion bei der Ozonisierung von Äthern beobachtete. Esterbildung findet auch bei der Autoxydation der Äther statt[1]). Die Esterbildung ist nach Fischer in folgender Weise zu erklären:

```
 H  OO  H                          II
 ..........                         O
 |  \/   |         H2O2 + (R·C<   >C—R)
 |   O   |                  H   O   H
 |   ||  |
R—C—O—C—R                    O   /
  H      H                   ||  ↓
                           R—C—O—CH2—R
     I                         III
```

Die labile Anlagerungsverbindung von Ozon an Äther (I) spaltet H_2O_2 ab und bildet über ein hypothetisches Zwischenprodukt (II) unter Wanderung eines H-Atoms den Ester (III). Diese Umlagerung von II lehnt sich an die „Peroxydumlagerung" der cyklischen Ketone von Baeyer und Villiger[2]) an und findet ihr Analogon auch bei manchen Ozonidspaltungen[3]) [4]).

Bei all diesen Erklärungsversuchen der Ätherautoxydation darf ein wichtiger Umstand nicht unberücksichtigt gelassen

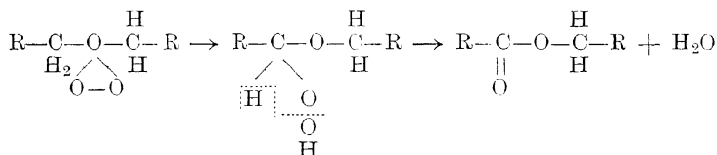
---

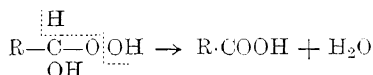
1) Clover a. a. O.

2) B. **33**, 858 (1900).

3) Harries, B. **43**, 1432 (1910); A. **374**, 297 (1910); Lebedew, C. 1911, II, 1915; 1914, I, 1402.

4) Die Esterbildung bei der Autoxydation des Äthers könnte übrigens auch durch Annahme des schon erwähnten Peroxydes von Clover ganz gut erklärt werden:

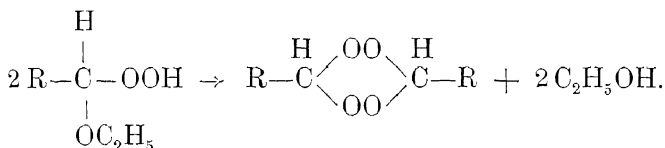
```
       H              H               H
R—C—O—C—R  →  R—C—O—C—R  →  R—C—O—C—R + H2O
 H2 /\ H          /\    H       ||    H
   O—O         :H:  O           O
                    .....
                    O
                    H
```

Diese Reaktion entspräche dann der Bildung von Säure aus Oxyalkylhydroperoxyden:

```
   :H
R—C—O:OH  →  R·COOH + H2O
   OH
```

Bei dieser Spaltung entstünde Wasser, das hydrolytisch eingreifen könnte, wobei es zur Bildung von H_2O_2, Aldehyd und Alkohol kommen würde.

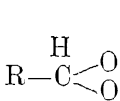
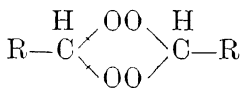
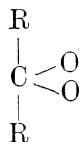
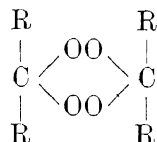
werden: die oft ganz enorme Explosivität des Ätherrückstandes. Es ist in der Literatur über Fälle berichtet worden[1]), wo Erwärmung oder sogar Berührung mit einem scharfen Glasstab einen Ätherrückstand zur Explosion brachte, die mit einer ganz ungeheuren Brisanz verlief. Auch Wieland bezeichnete den von ihm untersuchten Ätherrückstand als sehr explosiv. Wir wissen, daß Di-oxyperoxyde, besonders Di-oxyäthylperoxyd, nicht so explosiv sind. Keiner der bisher diskutierten Körper besitzt eine derartige Explosivität, wie sie an Ätherrückständen beobachtet wurde. Von den in Frage kommenden Peroxyden zeigen nur die Alkylidenperoxyde ein gleiches Verhalten, und es wäre immerhin denkbar, daß sich im Ätherrückstand auch Äthylidendiperoxyd befindet:

$$CH_3-\overset{H}{C}\langle{}^{OO}_{OO}\rangle\overset{H}{C}-CH_3.$$

Dieses entsteht bekanntlich leicht aus Di-oxyäthylperoxyd, könnte sich aber auch aus dem Peroxyd von Clover bilden:

$$2\,R-\underset{OC_2H_5}{\overset{H}{C}}-OOH \rightarrow R-\overset{H}{C}\langle{}^{OO}_{OO}\rangle\overset{H}{C}-R + 2\,C_2H_5OH.$$

8. Alkylidenperoxyde.

Diese Peroxyde können sich von Aldehyden (I und II) und Ketonen (III und IV) ableiten:

$$R-\overset{H}{C}\langle{}^{O}_{O} \qquad R-\overset{H}{C}\langle{}^{OO}_{OO}\rangle\overset{H}{C}-R \qquad \underset{R}{\overset{R}{C}}\langle{}^{O}_{O} \qquad \underset{R}{\overset{R}{C}}\langle{}^{OO}_{OO}\rangle\underset{R}{\overset{R}{C}}$$

I II III IV

Sie sind also dadurch charakterisiert, daß an einem Kohlenstoffatom zwei peroxydische Sauerstoffatome haften. Dabei

1) Z. B. Berthelot, Bl. [2] 36, 72 (1881); Schär, C. 1887, I, 1100; v. Neander, Chem. Z. 26, 336 (1902); Klemann, Chem. Z. 26, 385; Hertkern, Chem. Z. 26, 407. Brühl, B. 28, 2858 (1895). Auch die Explosion des mit Äther gereinigten, wasserfreien Hydroperoxyds (Spring, Z. anorg. Chem. 8, 424 (1895)) dürfte in Wirklichkeit eine Explosion des „Ätherperoxyds“ gewesen sein.

scheinen die sich von den Aldehyden ableitenden besonders labil zu sein.

Trotzdem eine große Zahl von Peroxyden dieser Gruppe bekannt ist, stand die Konstitution vieler Vertreter bis vor kurzem noch nicht fest und ist zum Teil heute noch unsicher.

a) Alkylidenperoxyde aus Aldehyden und Ozon.

Das einfachste Peroxyd der Gruppe I wäre das Formaldehydperoxyd $H\cdot\overset{H}{\dot{C}}<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$, das wiederholt im Zusammenhang mit der Assimilation diskutiert worden ist, aber in Wirklichkeit noch nie erhalten wurde. Die bei der Spaltung des Allylessigsäureozonids von Harries und Alefeld[1]) erhaltene, explosive Verbindung war sicher nicht das Formaldehydperoxyd, sondern Di-oxymethylperoxyd. Harries erteilte überhaupt allgemein den bei Ozonidspaltungen auftretenden Peroxyden der Aldehyde die Formel I. Wie bereits auseinandergesetzt wurde, handelt es sich aber um Di-oxyalkylperoxyde.

Die Gruppierung I ist aber wahrscheinlich in den sogenannten Aldehydperoxyden anzunehmen, wie sie Harries durch Einwirkung von Ozon auf Aldehyde erhalten hat. Er formuliert diese äußerst labilen Peroxyde zwar folgendermaßen: $R\cdot\overset{H}{\dot{C}} = O = O$, da er die Formulierung I für die bei Ozonidspaltungen entstehenden Aldehydperoxyde reserviert hat. Da diese aber in die Reihe der Di-oxyalkylperoxyde gehören, bleibt die Formulierung I für die primären Einwirkungsprodukte des Ozons auf Aldehyde frei.

Wenn man Ozon bei möglichst tiefer Temperatur (soweit der Schmelzpunkt des Aldehyds das gestattet) auf höhere Aldehyde, z. B. vom Heptylaldehyd aufwärts, einwirken läßt, entstehen diese Peroxyde als feste Körper von starken Oxydationseigenschaften[2]). Diese sind jedoch nur kurze Zeit beständig und lagern sich besonders bei Zimmertemperatur in die ihnen isomeren Säuren um und zwar unter Wärme-

1) B. **42**, 159 (1909).
2) Harries und Koetschau, Ann. **374**, 321 (1910).

entwicklung: $R \cdot \overset{H}{C}O_2 \rightarrow RCOOH$. Auch in Lösung zerfallen sie rasch, wobei neben Säure auch viel Aldehyd zurückgebildet wird.

Während aus Heptylaldehyd und höheren Aldehyden feste Peroxyde gebildet werden, entsteht aus Isovaleraldehyd ein öliges Peroxyd, ebenso auch aus Acetaldehyd und Isobutylaldehyd. Diese große Verschiedenheit im Schmelzpunkt beobachten wir auch bei den entsprechenden Di-oxyalkylperoxyden.

Ganz anders verhält sich Formaldehyd. Dieser bildet kein Peroxyd, sondern polymerisiert sich in Chlormethyllösung quantitativ zu Trioxymethylen (Harries).

Wie erwähnt, nahm Harries an, daß diese Peroxyde sich von dem Isomeren des Hydroperoxyds $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}\!\!>\!O = O$ ableiten. Bisher ist es aber noch nie gelungen, dieses Isomere oder etwa ein Derivat davon wirklich nachzuweisen. Das von Harries[1]) für das Isomere des Äthylhydroperoxyds gehaltene, bei der Einwirkung von Ozon auf Alkohol entstehende Produkt ist in anderer Weise zu erklären[2]). Deshalb war die Aufklärung der Konstitution dieser labilen Aldehydperoxyde von großem Interesse. Hierzu wurde die Messung der Ultraviolettabsorption herangezogen[3]). Wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit der Verbindungen — sie halten sich bei Zimmertemperatur für sich oder in Lösung nur wenige Minuten — bestanden hier ganz besondere Schwierigkeiten. Immerhin war Hoffnung vorhanden, wenigstens die Aufnahme einer Lösung zu erhalten, die neben etwas Säure und Aldehyd in der Hauptsache Peroxyd enthielt.

Durch Vergleich dieser Absorptionsbande mit der Bande der anderen bereits genau gemessenen Peroxyde (siehe das Kapitel über Ultraviolettabsorption) konnte man vielleicht etwas über die Konfiguration der Peroxydgruppe bei den Aldehydperoxyden aussagen. Solche Aufnahmen sind durch sehr schnelles Arbeiten und Verwendung von Kühlkuvetten beim Önanthylperoxyd geglückt. Die Ergebnisse sind noch nicht umfassend

1) A. **374**, 288 (1910).
2) F. G. Fischer, Ann. **476**, 233 (1929).
3) Rieche und Sauthoff; noch nicht veröffentlicht.

genug, um sichere Aussagen machen zu können. Immerhin scheint aus den Messungen folgendes hervorzugehen: Die charakteristische Absorptionsbande der Aldehydgruppe verschwindet bei genügend langer Behandlung von Önanthol mit Ozon fast vollständig. Man erhält eine Kurve, die in Form und Lage der des Diäthylperoxyds ähnlich ist. Wird die Lösung kurz erwärmt, dann bekommt man eine Absorptionskurve, die auf das Vorliegen einer Mischung von Säure mit Aldehyd hindeutet. (Siehe Figur I.)

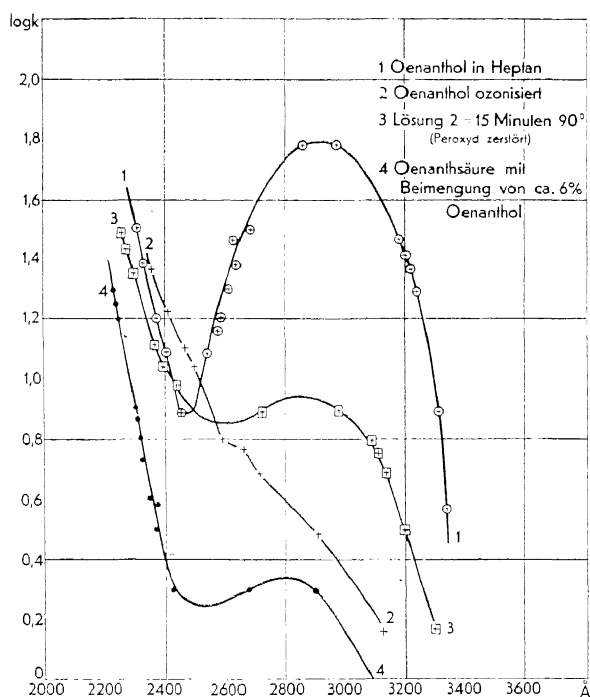
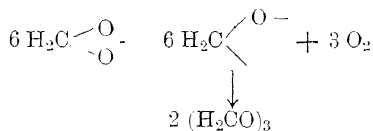



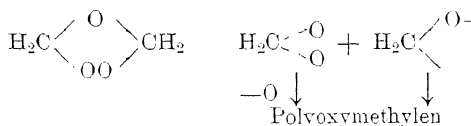
Fig. I

Trotzdem dieser Befund noch der Bestätigung an anderen Vertretern der Aldehydperoxyde bedarf, kann daraus mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen der Form $R-\overset{H}{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}$ geschlossen werden, d. h. die Sauerstoffatome sind in derselben Weise miteinander verknüpft wie in den Alkylperoxyden.

Die Konfiguration $R-\overset{H}{C}=O=O$ oder eine ähnliche mußte unbedingt noch die charakteristische Absorption der Aldehydgruppe aufweisen. Die Entstehung des obigen Alkylenperoxyds ist auch leicht verständlich, wenn man annimmt, daß das besonders aktive O-Atom des Ozons sich an die Doppelbindung addiert: $R-\overset{H}{C}=O+\overset{\|}{O}=R-\overset{H}{C}\langle{}^{O}_{O}|$. Dieses Additionsprodukt steht in naher Beziehung zu der bereits S. 72 besprochenen, bei der Autoxydation der Aldehyde entstehenden primären Anlagerungsverbindung des molekularen Sauerstoffs an Aldehyde. Von Aldehydmonoperoxyden wäre allerdings die Polymerisation zu Di-alkylidenperoxyden zu erwarten. Beobachtet wurde sie freilich bisher noch niemals. Die Aldehydperoxyde haben also wahrscheinlich die Konstitution des hypothetischen Formaldehydperoxyds, und man sollte erwarten, daß sich dieses aus Ozon und Formaldehyd ebenfalls bildet. Wie erwähnt, tritt aber eigenartigerweise nur Polymerisation des Formaldehyds ein. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß Ozon mit Formaldehyd in Chlormethyllösung nicht reagiert. Die Polymerisation tritt wohl nur als Sekundärreaktion ein, weil es eben reagiert; denn sonst müßte der Formaldehyd unverändert monomolekular bleiben.

Die Auffassung hat manches für sich und soll noch durch den Versuch bestätigt werden, daß auch hier zunächst die Bildung von Formaldehydperoxyd $H_2C\langle{}^{O}_{O}$ erfolgt, das sich aber infolge seiner Unbeständigkeit unter Sauerstoffabspaltung polymerisiert:

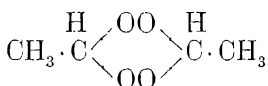
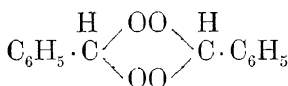
$$6\,H_2C\langle{}^{O}_{O}|\;\;\; 6\,H_2C\langle{}^{O-}_{} + 3\,O_2 \;\;\downarrow\;\; 2\,(H_2CO)_3$$

Einen gewissen Anhaltspunkt bildet der Zerfall des Äthylenozonids bei Wasserausschluß unter Bildung von Polyoxymethylen [1]):

$$H_2C\langle{}^{O}_{OO}\rangle CH_2 \quad H_2C\langle{}^{O}_{O} + H_2C\langle{}^{O-}_{} \quad -O\downarrow \;\; \downarrow \;\; \text{Polyoxymethylen}$$

1) A. Rieche; noch nicht veröffentlicht.

Die nähere Untersuchung dieser Reaktionen besitzt im Hinblick auf die Assimilation ein gewisses Interesse, deren Endphase auch über Formaldehydperoxyd verlaufen könnte, das vielleicht unter Sauerstoffabspaltung eine besonders reaktions- und polymerisationsfähige Form des Formaldehyds liefert[1]).

b) Polymere Alkylidenperoxyde.

Beständiger als die monomeren Aldehydperoxyde sind die polymeren Alkylidenperoxyde, die sich von Aldehyden ableiten. Hier ist bisher aber nur das Diäthylidendiperoxyd und das Dibenzaldiperoxyd sicher bekannt[2]):

$$CH_3\cdot\overset{H}{C}\begin{matrix}\diagup OO \diagdown \\ \diagdown OO \diagup\end{matrix}\overset{H}{C}\cdot CH_3 \qquad\qquad C_6H_5\cdot\overset{H}{C}\begin{matrix}\diagup OO \diagdown \\ \diagdown OO \diagup\end{matrix}\overset{H}{C}\cdot C_6H_5$$

Diäthylidendiperoxyd — Dibenzaldiperoxyd

Diäthylidendiperoxyd bildet sich beim Erwärmen oder längerem Stehen des Di-oxyäthylperoxyds als zähes Harz von ungeheurer Explosivität, das unter Umständen schon bei Berührung detoniert[3]). Der Körper wurde von Wieland und Wingler[3]) näher untersucht und dabei besonders sein Zerfall studiert. Das Molekulargewicht scheint noch nicht festzustehen, sodaß es wie das unten beschriebene Propylidenperoxyd vielleicht auch trimolekular sein könnte.

Dibenzaldiperoxyd ist ein bei 202° schmelzender kristalliner Körper, der aus Caro'scher Säure und Benzaldehyd erhalten[2]) wird. Dem schon früher erwähnten Umwandlungsprodukt des Di-oxypropylperoxyds soll unter Vorbehalt ebenfalls die Formulierung eines Propylidenperoxyds gegeben werden. Dieses Produkt ist lange nicht so explosiv und verhältnismäßig leicht rein zu erhalten. Die bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Di-oxypropylperoxyd (S. 58) beobachtete Bildung von Propylidenperoxyd (wahrscheinlich trimolekularem) soll noch weiter verfolgt werden. Sie bietet ein besonderes Interesse wegen ihres Mechanismus. Es sei zunächst nur die Vermutung ausgesprochen, daß sich hier Bildung und Spaltung eines „Isozonids" verbirgt. In der ersten Phase wird wahr-

---

1) Vgl. auch die auf S. 5 gegebene Reaktion des Formaldehydperoxyds mit H_2O_2

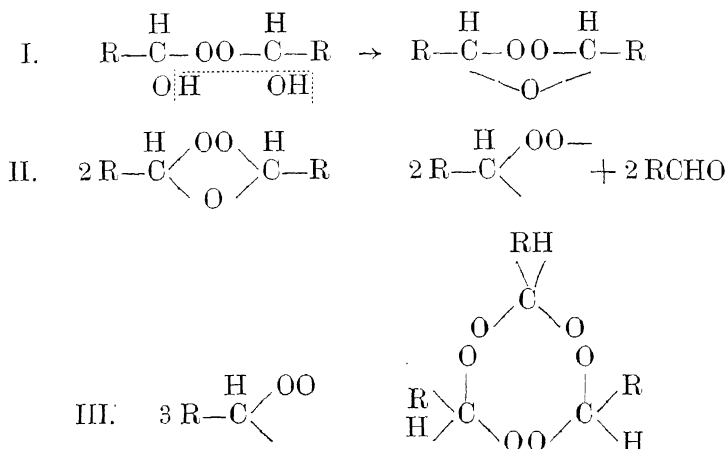
2) Baeyer und Villiger, B. **33**, 2484 (1900).

3) Wieland und Wingler, Ann. **431**, 315 (1923).

scheinlich Wasser abgespalten (I), in der zweiten spaltet das Ozonid Propylaldehyd ab (II), der entstehende, reaktionsfähige peroxydische Rest polymerisiert sich (III):

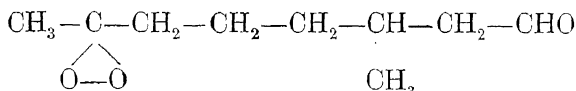
I. R—C(H)(OH)—OO—C(H)(OH)—R → R—C(H)—OO—C(H)—R, verbrückt durch —O—

II. 2 R—C(H)<(OO)(O)>C(H)—R → 2 R—C(H)<(OO—) + 2 RCHO

III. 3 R—C(H)<(OO) → cyclisches trimeres Peroxyd: (RH)C(—O—O—)… R,H>C<—OO—>C<R,H

Reaktion II kann aber nur unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß vor sich gehen (sie erfolgt ja über P_2O_5); denn wir wissen, daß Ozonide sonst immer zum größten Teil in Aldehyd und Säure gespalten werden. Reaktion II erinnert an die Acetonperoxydbildung aus bestimmten Ozoniden. Geeignete Ozonide sollen untersucht werden, ob sie sich in Lösung über P_2O_5 ebenfalls in dieser Weise spalten, also unter Bildung von Alkylidenperoxyden. Auch wäre vielleicht die Bildung von Äthylidenperoxyd aus Di-oxyäthylperoxyd ebenso zu erklären.

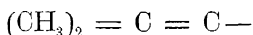
c) Dimeres Acetonperoxyd.

Monomere Ketonperoxyde sind bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt. Das Methyloctanonalperoxyd

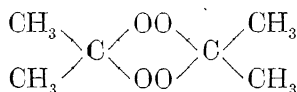
$$CH_3-\underset{O-O}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CHO$$

wird zwar von Harries und Comberg[1]) als Ketonmonoperoxyd formuliert, doch werden keinerlei Beweise für diese Formel gebracht. Die bis jetzt sicher bekannten Ketonperoxyde sind polymer.

1) Ann. **410**, 45 (1915).

Acetonperoxyd wurde zuerst von Baeyer und Villiger[1]) durch Einwirkung von festem Caro'schen Reagens auf Aceton in Ätherlösung dargestellt. Dieses Verfahren ist neben der Darstellung mit wasserfreiem Hydroperoxyd auch bisher vermutlich die einzige Möglichkeit zur Gewinnung dieser Verbindung. Andere Angaben, insbesondere die von Pastureau[2]), der in wässeriger Lösung mit $H_2O_2 + H_2SO_4$ arbeitet, wurden nachgeprüft, jedoch auf keine Weise konnte das bei 132° schmelzende Acetonperoxyd erhalten werden, stets entstand das trimolekulare (Schmelzp. 98°). Lediglich bei der Spaltung von Ozoniden der Olefine mit einer Dimethyläthylengruppe:

$$(CH_3)_2 = C = C-$$

wurde von Harries das bei 132° schmelzende Acetonperoxyd erhalten. Solche Ozonide bilden sich z. B. aus Mesityloxyd[3]), Methylheptenon[4]), Zitral[5]), Squalenhexaozonid[6]), Triacetylshikonin[7]) und Chrysanthemumsäuremethylester[8]). Hier entsteht bei der Spaltung niemals trimolekulares Peroxyd.

Baeyer nahm für das Acetonperoxyd (Schmelzp. 132°) das doppelte Molekulargewicht an:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & OO & & \diagup CH_3 \\ & C & & C & \\ CH_3 \diagup & & OO & & \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

Im übrigen ist gerade dieses Acetonperoxyd noch wenig untersucht worden. Bei der Hydrierung mit Zink und Natronlauge entsteht Aceton (Pastureau)[9]). Es ist schwer löslich in kaltem Petroläther, ebenso in Alkohol, heiß jedoch leicht löslich, sodaß es gut daraus umkristallisiert werden kann.

Das Peroxyd ist ziemlich flüchtig; läßt man eine Probe einige Tage an der Luft liegen, so ist sie vollständig ver-

1) B. **32**, 3628, 3632. B. **33**, 124 (1900).
2) C. r. **140**, 1591 (1905); C. 1905, II, 212.
3) Harries u. Türk, Ann. **374**, 344 (1910).
4) Harries u. Türk, Ann. **374**, 338 (1910).
5) Harries u. Himmelmann, B. **40**, 2823 (1907).
6) Majima u. Kubota, C. 1923, III, 734.
7) Majima u. Kubota, C. 1922, III, 678.
8) Staudinger u. Ruzicka, Helv. chim. act. 7, 206; C. 1924, I, 2585.
9) C. r. **140**, 1591; C. 1905, II, 212.

schwunden. Das trimolekulare Peroxyd ist dagegen lange nicht so flüchtig.

Im Gegensatz zum trimolekularen Acetonperoxyd läßt sich das dimolekulare beim Erwärmen mit verdünnter Säure nicht quantitativ in Aceton und H_2O_2 aufspalten[1]). Beim Erhitzen im Rohr mit verdünnter Schwefelsäure tritt zwar Spaltung ein, doch werden nur etwa 50% des zu erwartenden Hydroperoxyds gebildet. Dieses Acetonperoxyd neigt auch sehr zur Bildung von Oxyaceton[2]), auf Grund einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ist der Körper als 6-Ring mit zwei Peroxydgruppen formuliert worden. Die Kurve der Ultraviolettabsorption (siehe Figur II) spricht auch hierfür[1]). Sie ist fast identisch mit der des Diäthylperoxyds. Die Verschiebung nach dem Rot gegen die Bande des trimolekularen Acetonperoxyds ist die Folge einer Ringverengerung. Solche Ringverengerungen oder Übergang von der offenen Kette zum Ring pflegen meistens eine Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen im Gefolge zu haben.

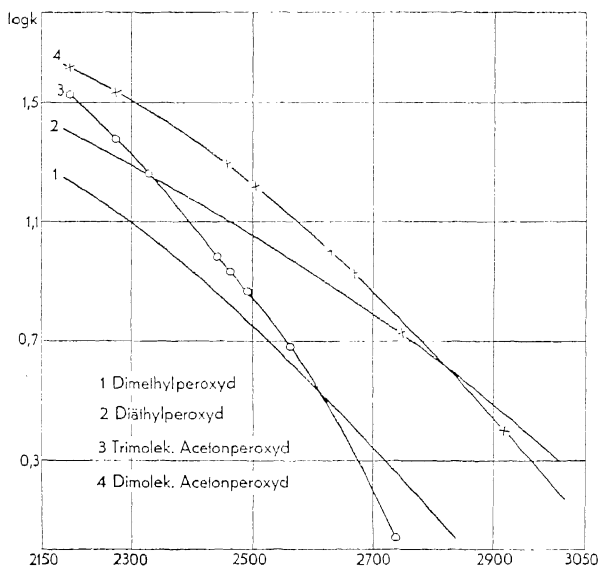



Fig. II

1) A. Rieche; noch nicht veröffentlicht.

2) Bei der Darstellung von Acetonperoxyden entstehen als Nebenprodukte stets α-Oxyketone; siehe Pastureau, C. 1905, II, 212; C. r. **140**, 1591.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergaben ein wesentlich höheres Molekulargewicht, als dem dimeren Peroxyd entsprechen würde. Je nach der Natur des Lösungsmittels ergibt sich bei der ebullioskopischen Bestimmung ein ganz verschiedenes Molekulargewicht, das aber bei ein und demselben Lösungsmittel nahezu gleich bleibt. Durch Konzentrationsänderung wird es wenig beeinflußt. Alles dies spricht gegen eine Assoziation. Diese Erscheinung ist wohl eine Folge der Flüchtigkeit des Acetonperoxyds. Sie wird genau so beim dimeren Butylenozonid beobachtet. Die Dampfdrucke von Lösung und gelöstem Stoff addieren sich, sodaß eine Erniedrigung des Siedepunktes eintritt. Trotzdem also ebullioskopisch höhere Molekulargewichte gefunden werden, ist das Acetonperoxyd vom Schmelzpunkt 132° als dimolekular anzunehmen und besitzt sicher die ihm von Baeyer zugeschriebene Formel.

d) Trimolekulares Acetonperoxyd.

Dieses Peroxyd wurde zuerst von Wolffenstein[1]) bei sehr langem Stehenlassen von H_2O_2 mit Aceton in wäßriger Lösung erhalten. Beschleunigt wird die Reaktion durch Zusatz geringer Mengen Mineralsäure. Schnell und in guter Ausbeute erhält man die Verbindung jedoch, wenn man eine konzentrierte Lösung von Aceton und Hydroperoxyd unter Kühlung mit konzentrierter Salzsäure versetzt[2]). Das Peroxyd scheidet sich dann sofort kristallin ab. Es wird mit Wasserdampf übergetrieben und aus wenig Petroläther oder Alkohol unter Kühlung mit Kältemischung umkristallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt dann bei 98°.

Das trimolekulare Acetonperoxyd ist leicht löslich in kaltem Alkohol, desgleichen in kaltem Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, ziemlich leicht auch in Petroläther. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es unter Verbrennung. Im Reagensglas über der Flamme überhitzt, verpufft es schwach. Es ist viel schwächer explosiv als das dimere Acetonperoxyd.

Wie schon Wolffenstein feststellte, wird das trimolekulare Acetonperoxyd beim Erwärmen mit Säure in Aceton und

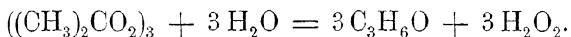
---

1) B. 28, 2265 (1895).

2) Baeyer u. Villiger, B. **33**, 858. Siehe auch die Untersuchung von Schoofs u. Bohet, C. 1929, II, 1649, über die Bildung des Peroxyds unter Variation der Bedingungen sowie über seine Eigenschaften.

Hydroperoxyd gespalten. Mit Phenylmagnesiumbromid liefert es Phenol und Dimethylphenylcarbinol. Das Molekulargewicht, in Benzol kryoskopisch bestimmt, paßte etwa auf $(C_3H_6 \cdot O_2)_3$. Immerhin bestand auch hier die Möglichkeit einer Assoziation. Deswegen wurden die Wolffenstein'schen Befunde einer Nachprüfung unterzogen.

Die Verbindung ist tatsächlich trimolekular, wie durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Mikromethode[1]) in verschiedenen Lösungsmitteln festgestellt wurde. Im Gegensatz zum höher schmelzenden Acetonperoxyd ist die Größe des Molekulargewichts also nicht vom Lösungsmittel abhängig. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wurden aus einem Molekül Acetonperoxyd drei Moleküle Hydroperoxyd erhalten. Hierzu wird das Peroxyd mit 10%iger Schwefelsäure eine halbe Stunde im siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, dann mit KJ versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert.

$$((CH_3)_2CO_2)_3 + 3\,H_2O = 3\,C_3H_6O + 3\,H_2O_2.$$

Auch hier wurde die Ultraviolettabsorption aufgenommen (siehe Figur II). Die Kurve ist fast identisch mit der des Dimethylperoxyds. Zur Berechnung von log k wurde ein Drittel des Molekulargewichts entsprechend einer Peroxydbindung eingesetzt. Es geht daraus hervor, daß es sich um einen großen, ziemlich spannungslosen Ring handeln muß, wie er durch die Formel Wolffensteins am besten ausgedrückt wird. Die Verbindung ist auch viel weniger flüchtig als das höher schmelzende, wie das bei seiner Struktur auch zu erwarten ist. Die Valenzbetätigung der Peroxydsauerstoffatome in den Acetonperoxyden entspricht durchaus der bei den Alkylperoxyden.

e) Höhere Ketonperoxyde.

Bei Einwirkung von Caro'schem Reagens auf Homologe des Acetons werden Ketonperoxyde erhalten, die dem höher schmelzenden, sogenannten dimolekularen Acetonperoxyd entsprechen werden.

1) Nach A. Rieche, B. 59, 2181 (1926); Chem. Z. 95, 923 (1928).

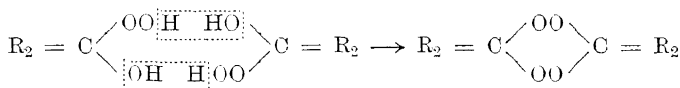
Die ersten Beobachtungen stammen von Baeyer und Villiger[1]), welche Diäthyl- und Dipropylketon mit Caroschem Reagens behandelten und dabei stechend riechende, explosive Öle erhielten, die augenblicklich auf Jodkalium wirkten. Sie gelangten nicht zu definierten Verbindungen[2]).

Das polymerisierte Diäthylketonperoxyd (vermutlich dimere) ist erst von Pastureau[3]) untersucht worden, ebenso das dimere Dimethyläthylketonperoxyd[4]).

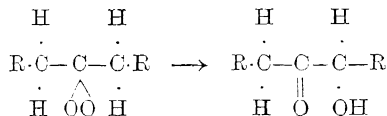
Auch das Methyläthylketonperoxyd wurde von Pastureau[3]) dargestellt und beschrieben. Es ist ein mit Wasserdampf destillierbares, angenehm riechendes Öl, $d^{15} = 1{,}042$, das in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Es ist sehr explosiv. Wahrscheinlich ist es dimolekular.

Das dimolekulare Methylpropylketonperoxyd ist ebenfalls ein Öl.

Es ist möglich, daß zunächst die normalen Anlagerungsprodukte von Hydroperoxyd an Keton $R_2 = C\begin{matrix} \diagup OOH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ entstehen. Vielleicht sind dies die von Baeyer als primäre Produkte beobachteten Körper von großer Reaktionsfähigkeit und stechendem Geruch. 2 Moleküle der so entstandenen Hydroperoxydverbindung könnten dann durch Kondensation das dimere Ketonperoxyd bilden:

$$R_2 = C\begin{matrix} \diagup OO\,\boxed{H \quad HO}\,\diagdown \\ \diagdown \boxed{OH \quad H}\,OO \diagup \end{matrix}C = R_2 \longrightarrow R_2 = C\begin{matrix} \diagup OO \diagdown \\ \diagdown OO \diagup \end{matrix}C = R_2$$

Diese Hydroperoxyde könnten auch Zwischenprodukte sein bei der Bildung von α-Oxyketonen, wenn Hydroperoxyd auf Ketone einwirkt.

Solche α-Oxyketone entstehen immer nebenher bei der Reaktion von Ketonen mit Hydroperoxyd, vielleicht auch durch Umlagerung des primär entstehenden monomolekularen Peroxyds:

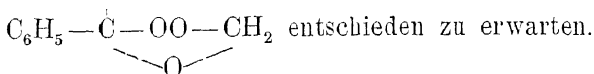
$$\begin{matrix} & H & & H & \\ R\cdot & C - & C - & C & \cdot R \\ & H & \overset{\wedge}{OO} & H & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & H & & H & \\ R\cdot & C - & C - & C - & R \\ & H & \overset{\|}{O} & OH & \end{matrix}$$

Bei Ketonen mit benachbartem, aromatischem Kern werden mit H_2O_2 keine Peroxyde erhalten. Hier lagert sich

1) B. **33**, 125 (1900).
2) B. **33**, 2481.
3) Bull. Soc. chim. Paris 5, 217. C. 1909, I, 1315.
4) C. r. **140**, 1591 (1905); C. r. **144**, 90 (1907).

das primär entstehende Peroxyd gleich in das α-Oxyketon um. Aus Acetophenon entsteht so Oxyacetophenon.

Durch Spaltung des Iso-propenylbenzolozonids (Methovinylbenzolozonids) wurde jedoch von Harries[1]) ein kristalliner Körper $(C_8H_8O_2)_2$ erhalten den er für das dimolekulare Acetophenonperoxyd anspricht. Dieser Körper zeigt zwar in keiner Weise die Reaktionen eines Peroxyds, doch ist seine Bildung bei der Spaltung des Iso-propenyl-benzolozonids

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ C_6H_5—C—OO—CH_2 \\ \quad \diagdown\!\!-O-\!\!\diagup \end{array}$$

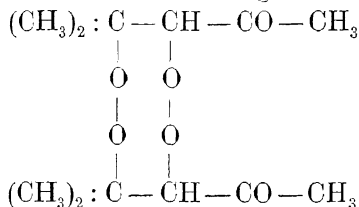
entschieden zu erwarten.

Verschiedene Diketone, besonders, wenn die beiden Ketogruppen zwischen aliphatischen Resten stehen, liefern analoge Ketonperoxyde. Diese sind aber hochpolymer[2]). Schließlich sei hier noch das polymere Suberonperoxyd von Baeyer und Villiger[3]) erwähnt.

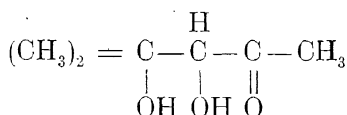
f) Mesityloxydperoxyd.

Das Mesityloxydperoxyd ist deswegen von besonderem Interesse, weil die Anlagerung des Sauerstoffs einmal an der Doppelbindung erfolgt sein kann oder auch wie bei den Ketonperoxyden an der Ketogruppe. Mesityloxydperoxyd wurde zuerst von Wolffenstein[4]) durch mehrmonatiges Stehenlassen von Mesityloxyd mit 10%igem H_2O_2 erhalten. Es kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 123° aus Petroläther oder Äther/Alkohol. Diese Nadeln verpuffen in der Flamme sehr schwach, explodieren jedoch auf starken Schlag. Die Formulierung, die Wolffenstein gibt, läßt sich mit dem Verhalten der Verbindung keineswegs vereinbaren und ist nicht richtig, besonders wegen der Löslichkeitseigenschaften und dann auch wegen der Rückbildung von Hydroperoxyd bei der Hydrolyse sowie wegen seiner starken Oxydationswirkungen. Das Peroxyd soll z. B. Hydroxylamin zu HNO_3 oxydieren.

1) Harries, Ann. **390**, 265 (1912).
2) Pastureau, Bull. Soc. chim. Paris **5**, 227; C. 1909, I, 1316.
3) B. **33**, 863 (1900).
4) B. **28**, 2265 (1895).

Pastureau und Lannay[1]) schlagen eine andere Formulierung vor, die den chemischen Eigenschaften besser gerecht wird:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 : C - CH - CO - CH_3 \\ \qquad\quad\; | \quad\;\; | \\ \qquad\quad\; O \quad\; O \\ \qquad\quad\; | \quad\;\; | \\ \qquad\quad\; O \quad\; O \\ \qquad\quad\; | \quad\;\; | \\ (CH_3)_2 : C - CH - CO - CH_3 \end{array}$$

Sie halten diese Formel für richtig, weil Mesityloxydperoxyd keine additionsfähige Doppelbindung mehr enthält, und weil bei der Spaltung mit Säure neben Sauerstoff das Ketoglykol von Harries und Pappos[2]) entsteht:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad\;\; H \\ (CH_3)_2 = C - C - C - CH_3 \\ \qquad\quad\;\;\; | \quad\; | \quad\; \| \\ \qquad\quad\; OH \; OH \; O \end{array}$$

Diese Tatsachen allein reichen zum Beweis für die Formel nicht aus. Auch stimmt sie mit dem analytischen Befund nicht überein, wonach 22 H-Atome vorhanden sind. Die Analogie zur Entstehung und zum Verhalten des Acetonperoxyds ist doch zu groß, als daß man beim Mesityloxyd ohne weiteres nur eine Reaktion der Doppelbindung annehmen könnte. Zudem ist die Anwesenheit einer Ketogruppe nicht nachgewiesen. Also ist die Formel von Pastureau auch nicht richtig.

Während die jodometrische Titration keine eindeutigen Resultate gibt, erhält man beim Kochen mit Titantrichlorid einen Verbrauch entsprechend fast 1,5 Atomen Sauerstoff für ein Molekül $C_6H_{11}O_3$ [3]). Es muß also mehr als eine Peroxydgruppe im Molekül vorhanden sein. Die Nachprüfung der Molekulargewichtsbestimmung ergab kryoskopisch in Benzol wie in Dioxan das doppelte Molekulargewicht und zwar unabhängig von der Verdünnung, stimmend auf $C_{12}H_{22}O_6$. Bei ebullioskopischen Bestimmungen wurde wie beim Acetonperoxyd ein höherer Wert gefunden.

Aus der Ultraviolettabsorption ist nun mit Sicherheit zu schließen, daß keine Ketogruppe und auch keine

1) C. 1921, I, 401; Bull. Soc. chim. Paris **25**, 593 (1919).

2) B. **34**, 2979 (1901).

3) A. Rieche; noch nicht veröffentlicht.

Äthylengruppe mehr im Molekül vorhanden ist (siehe Fig. III), Die Kurve besitzt große Ähnlichkeit mit der des dimolekularen Acetonperoxyds, ist jedoch infolge der Substitution von H-Atomen durch Alkylgruppen etwas mehr nach Rot verschoben. Dieser Effekt ist z. B. auch zu beobachten, wenn im Dimethylperoxyd ein Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt wird.

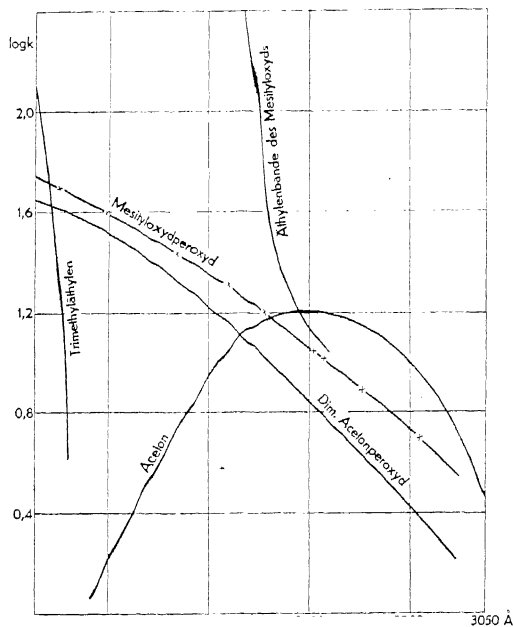
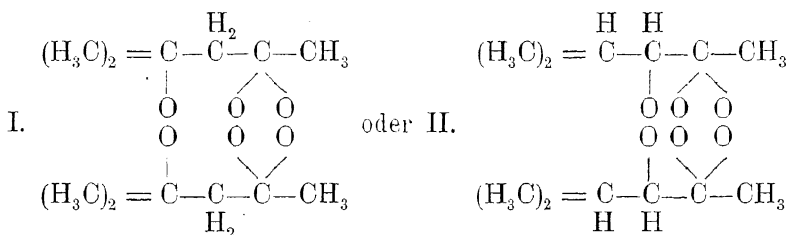



Fig. III

In Fig. III sind gleichzeitig die Ketonbande des Acetons sowie die Äthylenbande des Mesityloxyds und Trimethyläthylens eingezeichnet. Bei Berechnung von logk für die Kurve des Mesityloxydperoxyds wurde ein Drittel des Molekulargewichts eingesetzt, entsprechend einer Peroxydgruppe. Man sieht daraus ohne weiteres, daß im Mesityloxydperoxyd keine Keto- und Äthylengruppe mehr vorhanden sein kann, deren ungemein charakteristische Absorption zum Ausdruck kommen müßte. Dieser Befund, besonders auch weil drei Peroxydgruppen im Doppelmolekül enthalten sein müssen, ermöglicht nur eine Formulierung und zwar die folgende[1]:

[1] Nach Abschluß dieser Untersuchung gelangte die im Druck nicht erschienene und auch teilweise nicht veröffentlichte Dissertation des Herrn Dr. Siegens in meine Hände. Er hatte sich schon vor längerer Zeit mit dem Mesityloxydperoxyd befaßt. Nach seiner Vorschrift wird es aus Mesityloxyd und Perhydrol unter Zusatz von Schwefelsäure innerhalb weniger Stunden erhalten. Er beobachtete die Bildung von Mesityloxyd und H_2O_2

$$\text{I.}\quad\begin{array}{ccccccccc} & & & H_2 & & & & \\ (H_3C)_2 = & C & - & C & - & C & - & CH_3 \\ & | & & & \diagup & & \diagdown & \\ & O & & & O & & O & \\ & O & & & O & & O & \\ & | & & & \diagdown & & \diagup & \\ (H_3C)_2 = & C & - & C & - & C & - & CH_3 \\ & & & H_2 & & & & \end{array} \qquad \text{oder II.}\quad \begin{array}{ccccccccc} & H & & H & & & & \\ (H_3C)_2 = & C & - & C & - & C & - & CH_3 \\ & | & & \diagup & & \diagdown & & \\ & O & & O & & O & & \\ & O & & O & & O & & \\ & | & & \diagdown & & \diagup & & \\ (H_3C)_2 = & C & - & C & - & C & - & CH_3 \\ & H & & H & & & & \end{array}$$

Ebenso wie bei der Spaltung von Acetonperoxyd Oxyaceton oder Aceton erhalten wird, kann hier das Ketoglykol von Harries entstehen. Die Bildung von Ketoglykol spricht für die Konstitution I, da der Peroxydsauerstoff der ursprünglichen Ketogruppe immer in die α-Stellung zu wandern pflegt. Aus II wäre eher ein Diketon zu erwarten. Die Frage nach der Konstitution soll noch durch Reduktion entschieden werden.

Es ergibt sich also die bisher vereinzelt dastehende Tatsache, daß hier eine Äthylengruppe mit Hydroperoxyd unter Bildung eines stabilen Peroxyds reagiert hat. Diese Reaktion steht in Beziehung zu der von Wieland und Lövenskiold[1]) untersuchten Reaktion von ungesättigten Säuren mit Hydroperoxyd. Es gelang dabei überraschenderweise, aus Crotonsäure durch Einwirkung von Hydroperoxyd α-β-Dioxybuttersäure zu erhalten. Damit ist gezeigt, daß Hydroperoxyd mit Doppelbindungen unter Bildung zweier Hydroxylgruppen reagieren kann. Schon Carius[2]) hat die Anlagerung von Hydroperoxyd an Äthylen studiert und erhielt dabei etwas Glykol. Carius arbeitete jedoch bei Gegenwart von Salzsäure, sodaß die Glykolbildung immerhin auch über Dichloräthylen erfolgen konnte, wobei das Chlor aus Salzsäure entstanden sein müßte[3]).

Das Auftreten von Ketonen aus ungesättigten Säuren erklärt Wieland in der erwähnten Abhandlung ebenfalls mit der Anlagerung von H_2O_2 an die Doppelbindung:

beim Kochen mit verd. Säuren, wobei die Rückbildung von Mesityloxyd über hydrolytisch entstandenes α-Oxyketon unter Abspaltung von H_2O erfolgen soll. Die Bildung von Mesityloxydperoxyd verläuft vermutlich über primär entstehende Alkylhydroperoxyde. Die von ihm aufgestellte Formel ist identisch mit I. Doch gelang der Nachweis der drei Peroxydgruppen nicht.

1) Ann. **445**, 198 (1925).

2) Ann. **126**, 209 (1863).

3) Dissert. H. Siegens.

$$R{-}\overset{H}{C} = \overset{H}{C}{-}COOH \longrightarrow R{-}\underset{\dot{O}OH}{\overset{H}{C}}{-}CH_2{-}COOH$$

$$\longrightarrow R{-}\underset{\ddot{O}}{C}{-}CH_2{-}COOH + H_2O$$

Diese Art der Anlagerung ist unter Berücksichtigung des allgemeinen Verhaltens des Hydroperoxyds sehr verständlich und entspricht auch der Bildung des Mesityloxydperoxyds, die so vor sich gehen wird, daß zwei Moleküle des so entstandenen Hydroperoxydderivats unter Austritt von H_2O_2 reagieren.

Es ist zu erwägen, ob die bei der Crotonsäure beobachtete Bildung von Dioxybuttersäure wirklich durch direkte Addition zweier Hydroxylgruppen des H_2O_2 an die Doppelbindung erfolgt, oder ob nicht vielleicht auch hier zunächst das Alkyl-Hydroperoxyd durch Addition der Reste —H und —OOH entsteht, das dann in irgendeiner Weise etwa über ein Äthylenoxyd oder ein dimolekulares Peroxyd durch Hydrolyse oder Sauerstoffwanderung das Glykolderivat liefert. Aus Mesityloxydperoxyd entsteht ja auch durch Säuren Ketoglykol[1], und dieses tritt stets als Nebenprodukt bei der Darstellung des Peroxyds auf.

g) Lävulinsäureperoxyd.

An dieser Stelle verdient auch das sogenannte Lävulinaldehydperoxyd[2], das Harries bei der Ozonspaltung des Kautschuks erhielt, erwähnt zu werden. Die Formulierung von Harries ist nicht richtig. Es handelt sich, wie Pummerer, Gerlach und Ebermayer[3]) festgestellt haben, hier nicht um einen Körper, der gleichzeitig Keton- und Aldehydperoxyd ist, sondern um eine Peroxyddikarbonsäure folgender Konstitution:

$$\begin{array}{l} H_3C{-}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\lessgtr}^{O}_{OH} \\ \quad\ \ /\ \backslash \\ \quad\ O\ \ O \\ \quad\ O\ \ O \\ \quad\ \ \backslash\ / \\ H_3C{-}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\lessgtr}^{O}_{OH} \end{array}$$

Die Verbindung ist also das Peroxyd der Lävulinsäure, wie durch quantitative Reduktion zu Lävulinsäure nachgewiesen

1) Pastureau u. Lannay, Bull. Soc. chim. Paris **25**, 593 (1919); C. 1921, I, 401.

2) Harries, B. 38, 1195 (1905).

3) C. Gerlach, Diss. Erlangen 1929.

wurde. Das Äquivalentgewicht wurde durch Titration mit NaOH ermittelt und der aktive Sauerstoff durch Titration mit Titantrichlorid. Synthetisiert werden konnte es bisher noch nicht. Es geht bei Behandlung mit Säure zum Teil in Bernsteinsäurester über. Diese Art der Umlagerung erinnert an die von Baeyer und Villiger beobachtete Umwandlung der bei der Einwirkung von Caro'scher Säure auf zyklische Terpene wie Menthon und Suberon entstehenden labilen Peroxyde in Laktone[1]).

B. Optische Untersuchungen an Peroxyden.

1. Refraktometrische Messungen.

Wie schon erwähnt, sind alle bisher beschriebenen Peroxyde als echte Derivate des Hydroperoxyds aufzufassen. Dies geht nicht nur aus der Bildungsweise eines großen Teils der Peroxyde aus dem Hydroperoxyd hervor, bezw. dem Zerfall wieder anderer unter Bildung von Hydroperoxyd, sondern besonders auch aus den Ergebnissen der refraktometrischen und spektrometrischen Messung. Schließlich gehören, wie später gezeigt wird, die Ozonide auch in die Reihe der Peroxyde. Wir haben beim Hydroperoxyd und den Alkylperoxyden dieselbe Anordnung der Sauerstoffatome anzunehmen. Die Erörterungen am Hydroperoxyd beziehen sich deswegen im Prinzip auch auf die Alkylperoxyde.

Das Hydroperoxyd wurde von verschiedenen Seiten als Vereinigung zweier Hydroxylgruppen aufgefaßt[2])

I. HO—OH

und wird auch heute noch meistens so formuliert. (Nabl[3]) glaubt sogar, daß das Hydroperoxyd in zwei Hydroxylionen dissoziieren könne.) Für die Auffassung als Vereinigung zweier Hydroxylradikale spricht die bereits erwähnte Beobachtung von Urey, Dawsey und Rice, wonach H_2O_2 bei Belichtung

1) Baeyer u. Villiger, B. **33**, 858 (1900).

2) Eine Zusammenstellung der Arbeiten, die diese Frage berühren, wurde bereits auf S. 11 unter Hydroperoxyd gegeben.

3) Monatsh. **22**, 737 u. 742 (1901).

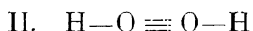
in zwei —OH zerfallen soll (S. 11 unten). Es wäre dies eine Dissoziation ähnlicher Art, wie sie Arylperoxyde zeigen. Auch die Art des explosiven Zerfalls der Alkylperoxyde deutet auf eine vorherige Radikalbildung unter dem Stoße der Zerfallsreaktion. Nur werden sich diese Radikale im Gegensatz zu den Aroxylen schon weiter umsetzen, solange sie sich noch in der Sphäre der gegenseitigen Anziehung befinden. Diese Auffassung des Hydroperoxyds ist verwandt mit der Vorstellung, die man sich von der Bildung der Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure macht. Hier bilden sich HSO_4-Ionen, welche sich zu Radikalen entladen, die sich untereinander zum Persulfat, also zum Peroxyd verbinden. Ob diese Bildung wirklich so verläuft, bleibe dahingestellt. Bei der Besprechung des Persulfats und der Caro'schen Säure werden die Bildungsmöglichkeiten von Peroxyden in Abhängigkeit von ihrer Konstitution noch erörtert werden. Jedenfalls steht fest, daß unter den äußeren Bedingungen, wo die Peroxyde stabil sind, weder auf Grund ihrer Reaktionen, noch auf Grund ihrer optischen Eigenschaften anzunehmen ist, daß H_2O_2 die Vereinigung zweier Hydroxylgruppen und Alkylperoxyde die Vereinigung zweier Alkoxylgruppen darstellen, durch gewöhnliche einfache Bindung verknüpft, wie wir sie in den Alkoholen und Äthern finden.

Aus den von Brühl[1]) vor längerer Zeit gefundenen Werten für die Molekularrefraktion und Dispersion, die wesentlich höher liegen, als sich für zwei Hydroxylgruppen berechnen würde, ergibt sich, daß die Formel I die Bindungsverhältnisse des Hydroperoxyds nur schlecht zum Ausdruck bringt. Nun hatte Brühl noch kein ganz reines H_2O_2 in Händen. Es ist aber bekannt, daß im reinen Hydroperoxyd durch minimale Spuren von Wasser Brechungsexponent und Dichte viel stärker verändert werden, als sich nach der Mischungsregel berechnen würde. Wirklich 100%iges Hydroperoxyd ist erst neuerdings von Maaß und seinen Mitarbeitern[2]) refraktometrisch untersucht worden. Die gefundenen Werte ändern an dem Brühl'schen Ergebnis nur wenig. Die für Peroxydsauerstoff gefundenen Atomrefraktionen liegen zwischen den für Hydroxyl- bezw. Äther- und

1) B. 28, 2847 (1895).
2) Literatur siehe unter Hydroperoxyd S. 10.

Ketonsauerstoff bekannten. Der Einwand, daß die Anhäufung ein und derselben Atomart allein die Erhöhung der Refraktion bedinge, wird von Brühl[1]) durch Messung an Stickstoffverbindungen entkräftet. Da die Atomrefraktion des molekularen Sauerstoffs der des peroxydischen sehr naheliegt, so ist anzunehmen, daß auch in den Peroxyden der Sauerstoff in einer Form vorliegt, die der des molekularen noch ziemlich ähnlich ist. Dafür sprechen auch verschiedene chemische Tatsachen. H_2O_2 entsteht ja bei der Einwirkung von kathodisch entwickeltem Wasserstoff auf molekularen Sauerstoff. Es ist das erste Reduktionsprodukt des Sauerstoffs. Dieser Anschauung war schon M. Traube[2]). Bei Oxydationswirkungen hat H_2O_2 nicht die Wirkung des atomaren Sauerstoffs, sondern des molekularen. Ebenso entsteht ja auch beim katalytischen Zerfall des Hydroperoxyds molekularer Sauerstoff[3]).

Auf Grund verschiedener Reaktionen[4]), besonders der Einwirkung von Oxydationsmitteln, der blauen Farbe des Hydroperoxyds wie des flüssigen Sauerstoffs und Ozons sowie auch der spezifischen Wärme[5]), wurden die dem molekularen Sauerstoff ähnlichen Formeln II und III aufgestellt:

$$\text{II.}\quad H{-}O\equiv O{-}H \qquad\qquad \text{III.}\quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O=O.$$

Formel III ist besonders deswegen in Erwägung gezogen worden, weil Hydroperoxyd anscheinend auch aus Wasser entstehen kann, z. B. durch anodische Oxydation[6]). Bose[7]) schließt aus bestimmten Erscheinungen bei der Polarisation auf das Vorhandensein zweier Formen. Anodisch erzeugtes Hydroperoxyd hat die entgegengesetzte Wirkung auf den Polarisations-

1) B. **30**, 163 (1897).

2) B. **28**, 1882 (1895).

3) Wieland, B. **63**, 1029 (1930), B. **54**, 2361 (1921).

4) M. Traube, B. **28**, 1882 (1895); vgl. auch Fr. Fischer u. Wolf, B. **44**, 2956 (1911).

5) Spring, Z. anorg. Chem. **9**, 205 (1895). Zur Frage der H_2O_2-Konstitution siehe auch Hagemann, Z. f. Elektrochem. **21**, 493, der H_2O_2 und Ozon in Beziehung setzt.

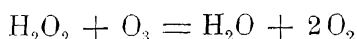
6) Riesenfeld u. Beinhold, B. **42**, 2917 (1909); Richarz, Z. anorg. Chem. **78**, 269.

7) Z. physikal. Chem. **38**, 1 (1901).

strom wie gewöhnliches. Auf die Willstätter'schen Vermutungen wurde schon S. 6 hingewiesen. Irgendwelche sicheren Anhaltspunkte haben sich bisher aber noch nicht ergeben.

Die Frage nach den zwei Formen im Hydroperoxyd und Alkylperoxyden.

Die schon von Franz Fischer und Wolf[1]) studierte Reaktion:

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$$

wurde optisch verfolgt[2]), denn die beiden Formen II und III müssen sich optisch unterscheiden. Dabei ergab sich, daß eine etwa 0,5%ige reine Hydroperoxydlösung nach etwa eintägiger Behandlung in einem kräftigen Ozonstrom keine Spur H_2O_2 mehr enthält. Man bekommt optisch reines Wasser. (Der optische Nachweis von Verunreinigungen in Lösungsmitteln ist meistens viel empfindlicher als chemische Reaktionen.) Wenn im käuflichen H_2O_2 (Perhydrol pro analysi Merck) zwei Formen vorliegen würden, etwa entsprechend II und III, müßte die eine Form schneller durch O_3 zerstört werden als die andere. Zur Klärung dieser Frage wurde in einer Hydroperoxydlösung von bekanntem Gehalt etwa die Hälfte des Hydroperoxyds durch Ozon zerstört. Nach dem Entfernen des Ozons im Vakuum wurde die U.V.-Absorption gemessen. Hierbei wurde genau dieselbe Absorption wie die der Ausgangslösung erhalten. Nun besteht natürlich noch

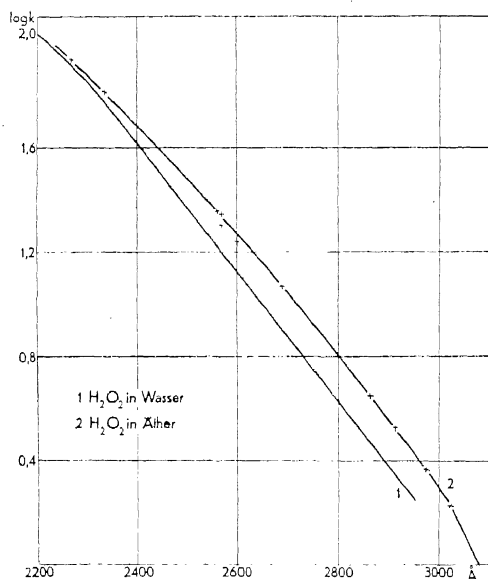



Fig. IV

1) B. 44, 2956 (1911).

2) Rieche u. Sauthoff; noch nicht veröffentlicht.

die Möglichkeit, daß sich vielleicht zwei ineinander wandelbare Formen im Gleichgewicht befinden. Dann müßte aber das Gleichgewicht durch Lösungsmittel beeinflußt werden, d. h. man müßte z. B. in Äther eine andere Absorption bekommen als in Wasser. Wie aus Figur IV hervorgeht, ist die Absorption des Hydroperoxyds in Äther der in Wasser ganz ähnlich.

Die kleine Verschiebung nach Rot wird, wie aus den Untersuchungen von G. Scheibe und seinen Mitarbeitern[1]) hervorgeht, auch in anderen Fällen beobachtet, wo polare Moleküle in verschieden polaren Lösungsmitteln gelöst sind.

Somit ist die Frage nach den zwei Formen im käuflichen Hydroperoxyd wohl dahin entschieden, daß solche nicht vorliegen, allerdings unter der Voraussetzung, nämlich daß die vermutete zweite Form eine andere Absorption hat, was aber wohl anzunehmen ist.

Wenn daher das bekannte Hydroperoxyd wohl ein einheitlicher Körper ist, so sind doch, wie schon bemerkt wurde, Andeutungen vorhanden, daß ein Isomeres unter bestimmten Bedingungen auftreten kann. Bei den Alkylperoxyden haben sich übrigens Andeutungen für eine solche Isomerie bisher auch nicht ergeben (siehe auch die Ausführungen auf S. 7).

Immerhin ist auch bei den Dialkylperoxyden die Möglichkeit der Existenz einer Oxoxydform nicht unbedingt abzulehnen, $R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{O}{-}R$, nur daß sie eben auf ganz andere Weise entstehen müßte als die bisher bekannten Peroxyde. Genau so wie bei der Bilduug der Oxozonide, wo ein Sauerstoffatom des Ozons an andere Sauerstoffatome angelagert wird, kann vielleicht an Äther ein Sauerstoffatom unter geeigneten Bedingungen angelagert werden. Für diese Möglichkeit spricht die Oxydation des Äthers entschieden (S. 74). Das würde aber der Formulierung III des Hydroperoxyds entsprechen.

Es sei bemerkt, daß die Formulierungen mit vierwertigem Sauerstoff keinen Anspruch auf Exaktheit erheben können. Sogenannter „vierwertiger“ Sauerstoff kommt sicher nur als Ion in den Oxoniumsalzen vor, z. B. $\left[H{=}\overset{\|}{\underset{\underset{\displaystyle H}{\|}}{O}}{=}H\right]^{+}$. Vierwertiger Sauerstoff existiert also in Wirklichkeit überhaupt nicht, genau so wenig wie fünfwertiger Stickstoff[2]). In den Ammoniumverbindungen tritt der Stickstoff nur als Ammoniumion $[NH_4]^+$ auf. In

1) B. 59, 1321, 2616, 2617 (1926).

2) Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle. Braunschweig 1927.

Formel III wurde die übliche Schreibweise verwendet, doch soll eigentlich nur zum Ausdruck gebracht werden, daß an Wasser bezw. Äther irgendwie ein Sauerstoffatom angelagert ist, während die beiden Reste, also Wasserstoff oder Alkyl, zwei Valenzelektronen eines O-Atoms abgesättigt haben. (Im Gegensatz zu den normalen Peroxyden, wo vielleicht die beiden Substituenten beiden O-Atomen gemeinsam sind.)[1]) Diese Dinge werden bei der Ultraviolettabsorption noch zu behandeln sein. Mit Elektronenformeln können die beiden Isomeriemöglichkeiten folgendermaßen zum Ausdruck gebracht werden:

$$\text{I. } H{=}\ddot{O}{=}\ddot{O}{=}H \qquad\qquad \text{II. } H{=}\overset{\overset{=\ddot{O}=}{\|}}{O}{=}H.$$

Hier wird besonders deutlich, daß es sich bei II um etwas ganz anderes handelt als um eine Oxoniumverbindung. Allerdings wird auch durch diese Bilder nicht anschaulich gemacht, daß es sich bei der Peroxydgruppe **nicht** um eine einfache Bindung handelt, sondern um eine ganz besondere Gruppierung, in welcher die beiden O-Atome **intensiver verknüpft** sind, als dies durch eine einfache Bindung zum Ausdruck kommt.

Die Refraktion der Peroxydgruppe.

Da Hydroperoxyd als **starker Dipol** assoziiert ist, und da ferner infolge der geringen Größe der Wasserstoffkerne die Möglichkeit besteht, daß diese in die Elektronenhülle der Sauerstoffatome einsinken, so sind hier die Möglichkeiten für eine Beeinflussung der Refraktionswerte gegeben. Bessere Objekte für refraktometrische Studien sind die Alkylperoxyde[2]). Alle bisher rein dargestellten flüssigen Alkylperoxyde sind gemessen worden. Bei diesen Bestimmungen war es vor allem wichtig, die Dialkylperoxyde ätherfrei und die Monoalkylperoxyde wasserfrei zu machen. In der folgenden Tabelle sind sämtliche Werte zusammengestellt.

1) Es sei in diesem Zusammenhang auf die Formel von A. Rius, Helv. chim. act. **3**, 347; C. 1920, III, 71, hingewiesen, die die Verhältnisse beim Hydroperoxyd ganz gut bildlich zum Ausdruck bringt:

$$\begin{array}{c} H \\ O{=\!=\!=}O \\ H \end{array}$$

2) Rieche u. Hitz, B. **62**, 218 (1929).

Brechungsexponent, Dichte, Molekularrefraktion und Dispersion der Alkylperoxyde sowie des Sauerstoffs und Hydroperoxyds.

Formel	Temp.	Dichte	$n\,Na_D$	$n_{H\alpha}$	$n_{H\beta}$	$n_{H\gamma}$	MR_D	Exaltation	$\beta-\alpha$	Exaltation	$\gamma-\alpha$	Exaltation
O_2 gasförmig	—	—	—	—	—	—	4,69	—	—	—	—	—
O_2 flüssig	—	—	—	—	—	—	3,964	—	—	—	0,069	—
H_2O_2 [Brühl][1]	—	—	—	—	—	—	5,814	0,50	—	—	0,135	—
H_2O_2 [Maaß][2]	22°	1,4403	1,4139	—	—	—	5,900	0,65	—	—	—	—
$CH_3{\cdot}OO{\cdot}H$	15°	0,9967	1,36408	1,36229	1,36846	1,37206	10,744	0,640	0,163	0,022	0,258	0,049
$CH_3{\cdot}OO{\cdot}CH_3$	0°	0,8677	1,35029	1,34843	1,35440	1,35788	15,400	0,678	0,235	0,023	0,374	0,052
$C_2H_5{\cdot}OO{\cdot}H$	15°	0,955	1,3833	1,3811	—	—	15,166	0,444	—	—	—	—
$C_2H_5{\cdot}OO{\cdot}CH_3$	17°	0,8337	1,35898	1,35723	1,36336	1,36703	20,085	0,745	0,308	0,025	0,493	0,058
$C_2H_5{\cdot}OO{\cdot}C_2H_5$	17°	0,8266	1,37156	1,36971	1,37615	1,37997	24,742	0,784	0,383	0,029	0,609	0,061
$CH_2{\cdot}OH{\cdot}OO{\cdot}CH_3$[3]	15°	1,112	1,39827	1,39619	1,40279	1,40671	16,950	0,703	0,248	0,030	0,395	0,058
$CH_3{\cdot}CH{\cdot}OH{\cdot}OO{\cdot}CH_3$	15°	1,029	1,39301	1,39107	1,39756	1,40132	21,354	0,489	0,313	0,024	0,493	0,043
$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}OO{\cdot}CH_2OH$	16°	1,0453	1,40435	1,40228	1,40911	1,41294	21,556	0,691	0,321	0,032	0,501	0,051
$C_2H_5{\cdot}OO{\cdot}CH_2OH{\cdot}CH_3$	20,7	0,9902	1,39643	1,39444	1,40100	1,40473	25,166	0,283	0,378	0,018	0,592	0,029

1) Berechnung erfolgte unter Anwendung der Werte für 2 OH-Gruppen.

2) O. Maaß und W. H. Hatcher, Journ. Am. chem. Soc. **42**, 2548 (1920).

3) Berechnung erfolgte unter Anwendung der Werte für 2 Äther- und 1 Hydroxylsauerstoffatome.

Man sieht, daß die Exaltationen, die sich aus den Molekularrefraktionen und -dispersionen bei den Dialkylperoxyden errechnen, angenähert übereinstimmen, besonders die des Methyl-äthyl- und Diäthylperoxyds. Die Werte gestatten, die Refraktion und Dispersion für die Peroxydgruppe aufzustellen, nämlich:

$$MR(O_2)Na_D = 4{,}04;\ MD\,H\beta - H\alpha = 0{,}053;\ MD\,H\gamma - H\alpha = 0{,}095.$$

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Werte nur das ungefähre Inkrement der Peroxydbindung in Dialkylperoxyden darstellt. Für Hydroperoxyde kommt ein kleineres in Frage, z. B.: $O_2\ Na_D = 3{,}70$. Das Äthylhydroperoxyd fällt etwas aus dem Rahmen heraus. Je nach der Art der Substituenten an der Peroxydgruppe fallen die Werte etwas verschieden aus. Es sind das ähnliche Effekte, wie sie auch beim Sauerstoff und Stickstoff bekannt sind und durch die Deformationstheorie von Fajans ihre Erklärung finden. Jedenfalls geht aus den Messungen hervor, was aus der U.V.-Absorption noch viel deutlicher wird, daß von einer „ätherartigen Bindung“ RO—OR nicht gesprochen werden kann. Die Formel $R.O \equiv O.R$ sagt höchstens insofern mehr, als sie zum Ausdruck bringt, daß zwischen den Sauerstoffatomen eine besonders intensive Valenzbetätigung stattfindet, die sich auch nach der Art der mehrfachen Bindung in einer besonderen Refraktion äußert und daher auch Farbigkeit im weiteren Sinne bedingt.

Die Refraktion der Peroxyde und die Deformationstheorie.

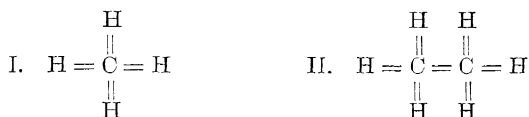
Bei geeigneter Auslegung der refraktometrischen Werte kommt man zu Ergebnissen, die gut in die neuen Gedankengänge über den Sinn der Refraktion passen. Diese sind außer von anderen besonders von Fajans entwickelt worden. Seine Theorie gestattet es, die Zusammenhänge zwischen Absorption und Refraktion besonders übersichtlich aufzustellen[1]). Die Peroxyde sind für diese Betrachtungen gut geeignet, deshalb soll diese Theorie, die bei der Auswertung

1) Fajans und Knorr, B. 59, 249 (1926).

refraktometrischer Ergebnisse für die organische Chemie *von allgemeiner Bedeutung* ist, hier kurz skizziert und auf die Peroxyde angewandt werden[1].

Atomtheoretische Deutung der Refraktionsdaten organischer Verbindungen nach Fajans und Knorr[2].

Die homöopolare Bindung der organischen Stoffe, wie auch der anderen nichtpolaren, wird durch *gemeinsame Elektronen* besorgt, welche die Kerne umkreisen. Es ist deshalb nicht berechtigt, die Molekularrefraktion auf die einzelnen Elemente zu verteilen und von „*Atomrefraktionen*" zu sprechen. Ist doch die Atomrefraktion in den einzelnen Verbindungen ganz verschieden und davon abhängig, mit welchen anderen Atomen eine Bindung eingegangen wird. Die Aufteilung der Molekularrefraktion soll deswegen nicht auf einzelne Atome, sondern auf einzelne *Elektronengruppen* erfolgen, die man am besten als *Bindungsrefraktionen* bezeichnet[3].

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \| \\ \mathrm{H}=\mathrm{C}=\mathrm{H} \\ \| \\ \mathrm{H} \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \\ \|\quad\;\| \\ \mathrm{H}=\mathrm{C}=\mathrm{C}=\mathrm{H} \\ \|\quad\;\| \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array}$$

Die Molekularrefraktion des Methans (I) wird also additiv aus den vier C = H-Bindungen gebildet (= $4 \cdot 1{,}704$). Also $^1/_4$ der Molekularrefraktion des Methans ist gleich der Bindungsrefraktion einer C = H-Bindung. Das Äthan (II) besitzt 14 Valenzelektronen, davon sind 12 zu den C = H-Bindungen verbraucht = 10,227. Die Molekularrefraktion des Äthans ist 11,436. Die Bindungsrefraktionen der 6 C = H-Bindungen von dieser abgezogen, ergibt 1,209 für die C = C-Bindung.

Werden von der Molekularrefraktion des *Methylchlorids* 3 C = H-Bindungen abgezogen, so hinterbleibt nicht etwa der Wert für die beiden Elektronen der C = Cl-Bindung, sondern dieser plus dem Wert für die 6 Elektronen des Cl-Atoms, also die *Oktettrefraktion* des Cl-Atoms.

---

1) Siehe auch *Lederle* und *Rieche*, B. **62**, 2573 (1929).

2) Vgl. auch A. L. *von Steiger*, B. **54**, 1381 (1921); W. *Swientoslawski*, Am. Soc. **42**, 1945 (1920).

3) Diese Vorstellungen leiten sich von den neueren Anschauungen über die Natur der homöopolaren Bindung her, wie sie zuerst von *Stark*, später besonders von *Lewis*, *Langmuir* und *Kossel* zum Ausdruck gebracht worden sind. Der Kern dieser Gedanken ist, daß eine *einfache Bindung* durch *ein* gemeinsames *Elektronenpaar* bewerkstelligt wird. Die mehrfache Bindung wird von mehreren gemeinsamen Elektronenpaaren besorgt. Jedes gebundene Atom besitzt eine äußere Elektronenhülle von meist acht Elektronen, das Wasserstoffatom nur deren zwei (siehe die Formeln für Wasserstoffsuperoxyd, S. 98). Weiter ist die Annahme zu machen, daß die gemeinsamen Elektronen Bahnen beschreiben, die dicht an den Kernen, welche sie verbinden vorbeiführen.

Bei all diesen Betrachtungen ist übrigens angenommen, daß der Betrag der C = H-Bindung immer der gleiche ist, ohne Rücksicht auf die Natur der anderen am C-Atom sitzenden Substituenten, was praktisch meistens der Fall ist.

Wenn man vom Methan ausgehend stufenweise je eine C = H-Bindung durch eine C = C-Bindung ersetzt, wird die Refraktion des C-Oktetts bei jeder Stufe um den gleichen Betrag vermindert. Durch Vornahme entsprechender Substitutionen am Sauerstoff- oder Stickstoffoktett tritt auch eine Verminderung ein, doch nicht um denselben Betrag, sondern sie wird um so kleiner, je mehr H-Atome durch C-Atome ersetzt werden. Diese letztere Erscheinung ist folgendermaßen zu deuten: Die Verminderung der Refraktion, gleichbedeutend mit „Verfestigung" der Elektronenhülle, ist eine Folge des Eintritts positiver Ladungen, z. B. in Form von H-Kernen in die Peripherie der Elektronenhülle eines Atoms. Dieser Vorgang führt zu einer Deformation der Elektronenhülle, die das Oktett der Wechselwirkung des Lichtes weniger zugänglich macht: „Verfestigung". Diese Zunahme der Verfestigung ist aber z. B. beim Sauerstoff und Stickstoff um so geringer, je mehr verfestigend wirkende Kerne bereits in dem Oktett vorhanden sind.

Beim Kohlenstoffoktett tritt dieses Abnehmen der Refraktion mit wachsender Verfestigung nicht ein, weil seine einzelnen Elektronenpaare völlig unabhängig voneinander sind. Darum kommt man aber auch bei allen aliphatischen Kohlenstoffverbindungen mit je einem Bindungsrefraktionswert für die C = C- und die C = H-Bindung aus. Diese völlige Gleichartigkeit der Elektronenpaare ermöglicht aber die einzig dastehende Fähigkeit des Kohlenstoffs, beliebige Ketten zu bilden. Bei anderen Atomen wie N und O braucht man dagegen für jede Bindungsart ein besonderes Äquivalent, weil eben durch stufenweise gleichartige Substitution am Oktett verschiedene Änderungen der Refraktion veranlaßt werden. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich darauf zurükzuführen, daß die Elektronenpaare von Sauerstoff- und Stickstoffoktetts ungleichartig sind[1]).

Für die Peroxydbindung geht aus dieser Betrachtungsweise aber hervor, daß es gar nicht zu erwarten ist, daß peroxydisch gebundener Sauerstoff eine der bekannten Atomrefraktionen für Sauerstoff zeigt. Es gibt eben für den an Sauerstoff gebundenen Sauerstoff eine ganz andere Bindungsrefraktion als beispielsweise für den zweimal an Alkyl gebundenen. Auch sollten verschiedene Substituenten an der Peroxydgruppe verschiedene Deformation der Elektronenhülle bedingen. Mit wachsender Verfestigung kann man mit einem Abnehmen der Bindungsrefraktionen rechnen.

---

1) Vgl. dazu J. D. Main Smith, Chemistry and Industry 1924, 323; E. C. Stoner, Phil. Mag. 48, 719 (1924).

Deutlich wird dies, wenn man nach Fajans und Knorr die Oktettrefraktionen für die —OO-Gruppe berechnet:

Oktettrefraktionen der Peroxydgruppe:

Formel	Verbindung	Oktettrefraktion
H=O=O=H	(Maaß)	5,90
=C=O=O=H	Monomethylhydroperoxyd	5,63
C=C=O=O=H	Äthylhydroperoxyd	5,44
C=O=O=C	Dimethylperoxyd	5,18
	Methyläthylperoxyd	5,24
	Diäthylperoxyd	5,28
C=O=O=C (mit =O= und H am C)	Oxydimethylperoxyd	5,20
	Oxymethyläthylperoxyd	5,19
	Oxyäthylmethylperoxyd	4,99
	Oxydiäthylperoxyd	4,78

Die Oktettrefraktion der Peroxydgruppe nimmt beim stufenweise vor sich gehenden Ersatz von H-Kernen des H_2O_2 durch C-Rümpfe ab: Verfestigung. Beim Ersatz von H im Dimethylperoxyd durch weitere Alkylreste (Dimethylperoxyd → Diäthylperoxyd) nimmt die Oktettrefraktion wieder etwas zu, entsprechend weiterer Auflockerung der Elektronenhülle. Deshalb sollte Äthylhydroperoxyd zwischen H_2O_2 und CH_3OOH liegen. Die Einführung einer CH_3-Gruppe in die Methylgruppe des Methylhydroperoxyds führt anscheinend zu einer Verminderung der Refraktion: Verfestigung, während dieselbe Substitution im Dialkylperoxyd (Dimethylperoxyd → Methyläthylperoxyd) das Gegenteil davon bewirkt: Erhöhung der Refraktion, Auflockerung. Nun ist das Äthylhydroperoxyd als einziger Körper vielleicht noch nicht ganz rein gewesen. Diese Erscheinung wurde nämlich auch durch die U.V.-Messung nicht bestätigt. Doch tritt dieselbe Verminderung der Oktettrefraktion ein, wenn im Oxydimethylperoxyd ein H-Atom der Oxymethylengruppe durch CH_3 ersetzt wird. (Oxydimethylperoxyd → Oxyäthylmethylperoxyd und Oxydiäthylperoxyd). Hier wird die Erscheinung auch durch die U.V.-Messung bestätigt. (Siehe S. 113.) Interessant ist, daß dieselben Erscheinungen beim Sauerstoffatom

auch zu beobachten sind. Beim Übergang von Wasser zum Methylalkohol: Verfestigung (wie bei $H_2O_2 \longrightarrow CH_3OOH$), zum Dimethyläther: Verfestigung (wie $CH_3OOH \longrightarrow CH_3OOCH_3$), beim Übergang vom Methylalkohol zum Äthylalkohol auch starke Verfestigung (!) (wie $CH_3OOH \longrightarrow C_2H_5OOH$). Der Übergang von Äthylalkohol zu Propylalkohol ist dagegen von keinem besonderen refraktometrischen Effekt begleitet. Die Einführung einer Oxygruppe in ein α—C-Oktett übt, wie aus den Werten der Oxyalkylperoxyde im Vergleich zu den entsprechenden Dialkylperoxyden hervorgeht, einen nur geringen Einfluß auf die Oktettrefraktion der Peroxydgruppe aus[1]). Alle diese Erscheinungen decken sich mit denen bei der Ultraviolettabsorption, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird. (Vgl. auch die Anwendung der Ergebnisse auf die Ozonide.)

Aus der refraktometrischen Untersuchung geht also eindeutig hervor, daß in allen bisher untersuchten Peroxyden die Anordnung der Elektronen der Peroxydgruppe dieselbe sein muß. Sie unterliegt denselben Veränderungen bei der Substitution wie beispielsweise auch das Sauerstoffatom [2]). Die verfestigende Wirkung eines H-Atoms ist auch hier kleiner als die eines C-Rumpfes:

Oktettrefraktionen des Sauerstoffs.

H=O=H	C=O=H	C=O=C
‖	‖	‖
3,757	3,229	2,852
Wasser	Methylalkohol	Dimethyläther
—	Äthylalkohol 2,981	Diäthyläther 2,852
	Propylalkohol 3,071	
	n-Butylalkohol 3,193	
	iso- „ 3,193	
	sek. „ 3,154	

1) Siehe auch A. Rieche, B. 63 (1930).

2) Ohne in die Diskussion einbezogen zu werden, sei hier auch auf die auffälligen Unterschiede hingewiesen, die sich für die Oktettrefraktion des Sauerstoffs ergeben, wenn man dieselben aus den verschiedenen Acetalen berechnet. Die Werte für n und d wurden der Literatur entnommen. Es besteht die Möglichkeit, daß sie zum Teil nicht richtig sind, und daß darauf die großen Differenzen zurückzuführen sind.

Oktettrefraktionen für 1 Sauerstoff in Acetalen:

Dimethyläther	Formaldehyd-dimethylacetal	Acetaldehyd-dimethylacetal	Acetaldehyd-diäthylacetal
2,852	2,434	2,705	2,684

Assoziation und Molekularrefraktion.

Es gibt nun zwei Faktoren, die noch einen Einfluß auf die Werte der Refraktion bei den Peroxyden haben könnten. Dies gilt besonders für die Hydroperoxyde. Einmal kann bei den Hydroperoxyden die schon erwähnte Möglichkeit des Einsinkens der H-Kerne in die Elektronenhülle der Sauerstoffatome eine Änderung der Refraktionswerte bedingen. Eine zweite Möglichkeit der Beeinflussung könnte in einer starken Assoziation bestehen. Die Peroxyde sind als starke Dipole anzusprechen (vgl. das Kapitel über Dipoleigenschaften) und sind deshalb in Lösung zum Teil assoziiert. Der Assoziationsgrad müßte mit steigender Temperatur geringer werden. Falls er refraktometrisch bemerkbar wird, sollte die Molekularrefraktion mit steigender Temperatur zunehmen. In der Tat ist ein derartiger Temperatureffekt beim Methyläthylperoxyd wahrzunehmen [1]).

Um diese Frage zu klären, wurde das Verhalten von Refraktion und Dispersion in Abhängigkeit von der Temperatur bei assoziierten und nicht assoziierten Stoffen untersucht [2]). Es würde zu weit führen, hier auf diese Versuche im einzelnen einzugehen. Es sei nur erwähnt, daß die Assoziation in der Refraktion und Dispersion keineswegs eindeutig zum Ausdruck kommt. So zeigt z. B. die Refraktion des Benzols eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur als der stark assoziierte Methylalkohol. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit ist je nach der Natur des Stoffes ganz verschieden, sodaß auch keine Möglichkeit besteht, der Lorentz-Lorenz'schen Formel eine entsprechende allgemein gültige Temperaturkorrektur beizufügen. Es besteht die auch schon von Eykmann [3]) beobachtete Tatsache, daß die L.-L.-Formel nicht ganz unabhängig von der Temperatur ist. Die für Atomrefraktionen bestimmten Daten gelten also immer nur innerhalb eines kleineren Temperaturintervalls, und es ist deshalb wichtig, bei ihrer Bestimmung stets die Meßtemperatur mit anzugeben, be-

1) B. **62**, 223 (1929).

2) A. Rieche mit H. Sauthoff; nicht veröffentlicht.

3) Rec. P.-B. **12**, 172 (1893), **14**, 187 (1895). Chem. Weekbl. **3**, 691 (1906). Verhandl. Haarlem (3) **8**, 441 (1919).

sonders wenn sogar die dritte Dezimale der Refraktion angegeben wird. Die Temperaturänderungen bewegen sich schon in der ersten Dezimale.

Peroxyde und Parachor.

Von S. Sugden[1]) ist der „Parachor“, d. h. die Beziehung $P' = \frac{M}{D} \cdot \gamma^{\frac{1}{4}}$ (M = Molekulargewicht, D = Dichte, γ = Oberflächenspannung bei derselben Temperatur) zur Konstitutionsbestimmung herangezogen worden. Wie die Molekularrefraktion sich additiv aus den Atomrefraktionen zusammensetzt, so kann auch der Parachor in Atomkonstanten zerlegt werden, deren Größe ebenfalls nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Besondere Bedeutung scheint der Parachor zu besitzen für die Entscheidung zwischen ringförmiger Struktur und offener Kette, da auch das Vorhandensein eines Ringes mit einer ganz bestimmten „Ringkonstante“ darin eingeht, die von der Größe des Ringes abhängig ist. Diese Methode dürfte bei dem Vorhandensein von genügend Untersuchungsmaterial neben der Messung der Absorption und Refraktion geeignet sein, Aufschlüsse über die ringförmigen Peroxyde, besonders die Ozonide zu geben. Zugleich bietet sich hier Gelegenheit, die Leistungsfähigkeit des Parachors im Vergleich zu den anderen Methoden zu prüfen.

Zunächst ist es aber einmal notwendig, bei zahlreichen Peroxyden die Parachor-Konstante für peroxydischen Sauerstoff besonders in ihrer Abhängigkeit von der Substitution zu bestimmen.

Der Parachor des Hydroperoxyds errechnet sich[2]) zu $P' = 69{,}34$ bei $0{,}2^0$ und zu 71,17 bei $18{,}2^0$. Nach Abzug der Atomkonstante für $2\,H = 34{,}2$ ergibt sich als Atomkonstante für Peroxydsauerstoff im H_2O_2 $\frac{-OO-}{2} = 17{,}5$ (bei $0{,}2^0$) und 18,5 (bei $18{,}2^0$). Auffällig ist die große Temperaturabhängigkeit des Wertes, die eine Folge der Assoziation des Hydro-

1) Literaturzusammenstellung und ausführliches Referat siehe A. Sippel, Zeitschr. angew. Chem. **42**, 849, 873 (1929).

2) γ und D wurden aus der Arbeit von Maaß u. Hatscher, C. 1921, I, 555; Journ. Am. chem. Soc. **42**, 2548 (1920), entnommen.

peroxyds sein könnte. Keinesfalls kann aber der Wert für eine Doppelbindung (23,2) im P' für H_2O_2 enthalten sein. Andererseits ist der Wert größer als der für Hydroxylsauerstoff (13,3) berechnete.

Die Alkylperoxyde sollen noch gemessen werden. Die Atomkonstante für $\frac{-OO-}{2}$ dürfte hier größer werden als die aus H_2O_2 berechnete. Aus Oxydiäthylperoxyd erhält man für $\frac{-OO-}{2} = 22,8$, aus polymerem Butylenozonid 22,4. Es gelingt, unter Verwendung dieser Werte zu beweisen, daß in den monomeren Ozoniden tatsächlich Fünfringe vorliegen, wie im Kapitel über Ozonide noch gezeigt werden wird.

2. Die Ultraviolettabsorption der Peroxyde.

Die Peroxydgruppe besitzt eine charakteristische Absorptionsbande im Ultraviolett, deren Maximum im Wellenbereich unterhalb 186 $\mu\mu$ liegt, sodaß es bisher noch nicht aufgenommen werden konnte. Da man immer nur den ansteigenden Ast der Bande erhält, lassen sich quantitative Aussagen nicht machen. Qualitativ lassen sich die Einflüsse der Substituenten auf die Absorption recht gut verfolgen.

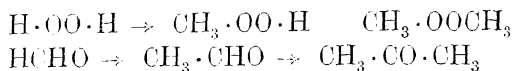
Die Ultraviolettabsorption der Peroxyde wurde eingehend untersucht, um Material an wohlbekannten Vertretern zu sammeln, das zur Aufklärung von Peroxyden und Ozoniden unsicherer Konstitution verwendet werden konnte.

a) Absorption und Refraktion bei der CO-Gruppe.

Allgemeine Beziehungen zwischen Absorption und Refraktion sind in der Abhandlung mit E. Lederle[1]) erörtert worden. Hier sollen nur die Verhältnisse berücksichtigt werden, soweit sie sich auf die Peroxyde beziehen. Es sollen zunächst die Einflüsse der Substitution von H-Atomen durch Alkylgruppen auf Refraktion und Absorption der absorbierenden Gruppen an folgenden beiden Reihen verfolgt werden.

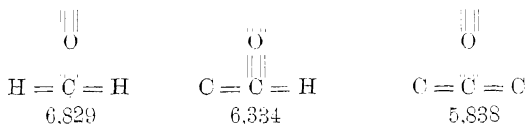
---

1) E. Lederle u. A. Rieche, B. 62, 2573 (1929).

$$H\cdot OO\cdot H \rightarrow CH_3\cdot OO\cdot H \qquad CH_3\cdot OOCH_3$$
$$HCHO \rightarrow CH_3\cdot CHO \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_3$$

An Ketonen[1] und Aldehyden[2] liegen genaue Untersuchungen vor.

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erörtert wurde, äußert sich nach Fajans die Deformation der Elektronenschalen in der Molekularrefraktion. Dort wurde bereits der Begriff der Oktettrefraktion definiert. Eine Verminderung der Oktettrefraktion ist gleichbedeutend mit einer Verfestigung des Oktetts. Die verfestigende Wirkung eines H-Atoms ist kleiner als die eines C-Rumpfes.

Oktettrefraktionen für die C = O-Gruppe:

O	O	O
H = C = H	C = C = H	C = C = C
6,829	6,334	5,838

Aus den Oktettrefraktionen geht hervor, daß durch den Einbau eines H-Kernes in die Edelgasschale eines neutralen Atoms oder einer Atomgruppe eine Auflockerung stattfindet gegenüber dem normalen Oktett. Dementsprechend finden wir beim Acetaldehyd und Aceton ein Hinausrücken der der C = O-Gruppe zugehörigen Absorptionsbande nach kürzeren Wellen. Das Maximum der Absorption liegt für Acetaldehyd in äthylalkoholischer Lösung bei 2775 Å und für Aceton bei 2720 Å[3]). Die Differenz der Maxima beträgt 55 Å. Wie aus der folgenden Tabelle für weitere Aldehyde und Ketone hervorgeht, läßt sich dies verallgemeinern:

Maxima der Absorption von Aldehyden und Ketonen in Äthanollösung:

Acetaldehyd	2775 Å	Aceton	2720 Å
Propionaldehyd	2800 Å	Methyläthylketon	2744 Å
Butyraldehyd	2825 Å	Methylpropylketon	2770 Å

Beim Übergang vom Aldehyd zum Keton erfolgt stets eine Verschiebung des Maximums nach dem Ultraviolett um 55 Å. Das heißt also: Um beim Aceton ein Elektron von der Grundbahn zu einer höheren Quantenbahn zu heben, ist eine größere Energie erforderlich als beim Acetaldehyd. Beim Ersatz des H-Atoms im Propionaldehyd durch die CH_3-Gruppe unter Bildung von Methyläthylketon steigert sich der Energiebedarf um denselben Betrag. Diese Energie berechnet sich zu 2 k cal. und ist beim Übergang von Aldehyd zum Keton stets dieselbe. Sie ist ein Maß für die Verfestigung, welche die CO-Gruppe beim Übergang vom Aldehyd zum Keton erleidet.

1) G. Scheibe u. seine Mitarbeiter, B. **58**, 586 (1925); **59**, 1321, 2617 (1926); **60**, 1406 (1927). F. O. Rice, Journ. Am. chem. Soc. **42**, 727. K. L. Wolf u. E. Lederle, Z. physikal. Chem. B. **1**, 39 (1929).

2) J. Bielecki u. V. Henri, B. **45**, 2819 (1912); **46**, 3643 (1913).

3) G. Scheibe, Abderh. Handbuch, Abtlg. II, Teil 2/II, S. 2413 (1929).

Es besteht also volle Übereinstimmung zwischen Refraktion und Absorption, wenn es sich wie in den eben erwähnten Beispielen um einen Ersatz unmittelbar dem Chromophor angelagerter H-Atome handelt. Nach den bisherigen Feststellungen der Refraktometrie sollte aber die Substitution eines H-Atoms an einem dem Chromophor benachbarten C-Atom durch Alkyl von keinerlei Einfluß auf die Refraktion der anderen Liganden sein. Durch Absorptionsmessungen sind aber dennoch solche Einflüsse festzustellen.

Die Wirkungen der Substitution von Wasserstoffatomen durch Methylgruppen lassen sich an nachstehender Übersicht für die CO-Gruppe verfolgen:

I. CO-Gruppe.

$H\cdot CHO \rightarrow CH_3\cdot CHO \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_3$ 2789 Å

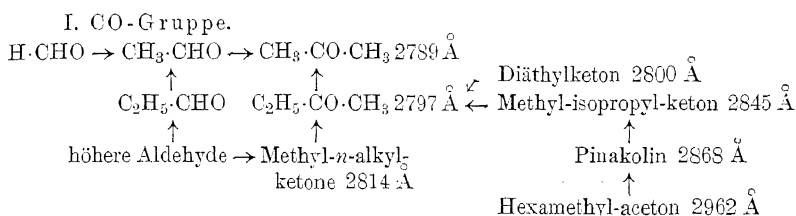
↑ $C_2H_5\cdot CHO$ ↑ höhere Aldehyde → Methyl-*n*-alkylketone 2814 Å

↑ $C_2H_5\cdot CO\cdot CH_3$ 2797 Å ↑ (Methyl-*n*-alkylketone)

Diäthylketon 2800 Å ↙ $C_2H_5\cdot CO\cdot CH_3$

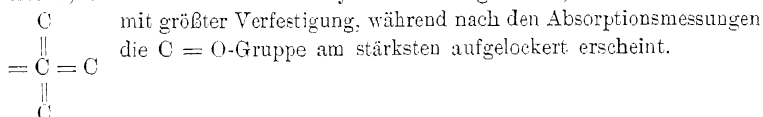
$C_2H_5\cdot CO\cdot CH_3$ 2797 Å ← Methyl-isopropyl-keton 2845 Å

↑ Pinakolin 2868 Å

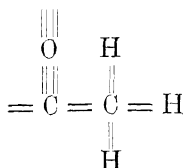
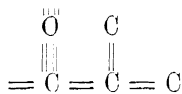
↑ Hexamethyl-aceton 2962 Å

Die angegebenen Wellenlängen bedeuten die Maxima der Absorption in Hexanlösung. Die Richtung der Pfeile zeigt jedesmal zunehmende Verschiebung zum U.V. an.

In der Übersicht haben wir also für Aceton die größte Verfestigung. Auch geht daraus hervor — wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt wurde —, daß eine Verfestigung der dem Chromophor benachbarten C-Oktette (also z. B. Ersatz eines H-Atoms einer Methylgruppe des Acetons durch CH_3) zu einer Auflockerung der Elektronenhülle des Chromophors führt. Die Lage des Absorptionsmaximums rückt bei den Methyl-n-alkylketonen mit Verlängerung der einen Seitenkette nach längeren Wellen hin und strebt einem Grenzwert von 2814 Å zu, der bereits nach Substitution eines β-ständigen H-Atoms durch CH_3 beim Methyl-propylketon erreicht wird. Werden im Aceton sämtliche in die Oktette eingebauten H-Atome durch CH_3-Gruppen ersetzt, so erhält man im Hexamethylaceton die ungestörten, normalen C-Oktette

C
‖
= C = C
‖
C

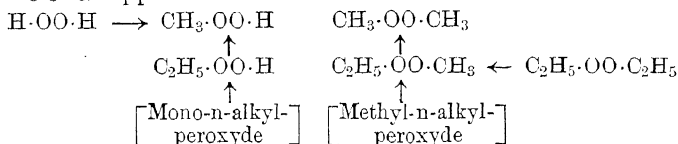
mit größter Verfestigung, während nach den Absorptionsmessungen die C = O-Gruppe am stärksten aufgelockert erscheint.

Für den „Chromophor“ Carbonylgruppe ist also festzustellen, daß eine CH_3-Gruppe stärker verfestigend wirkt als das durch H-Kerne ungestörte C-Oktett, wie besonders aus der

starken Rotverschiebung beim Übergang des Acetons zum Hexamethylaceton hervorgeht.

```
 ||||                          ||||
  O    H                        O    C
 ||||  ||                      ||||  ||
= C  = C = H                  = C  = C = C
       ||
       H
```

CH$_3$-Gruppe stärker verfestigend wirkend als · | durch H-Kerne ungestörtes C-Oktett. CO-Gruppe aufgelockert.

b) Absorption der Peroxydgruppe.

Diese Erörterungen allgemeiner Art werden der Betrachtung der U.V.-Absorption der Peroxyde vorangestellt, da wir dort die gleichen Effekte beobachten wie bei der CO-Gruppe, was aus der folgenden Übersicht hervorgeht:

II. —OO-Gruppe:

```
H·OO·H ⟶ CH₃·OO·H           CH₃·OO·CH₃
             ↑                   ↑
         C₂H₅·OO·H          C₂H₅·OO·CH₃ ⟵ C₂H₅·OO·C₂H₅
             ↑                   ↑
     [Mono-n-alkyl-     [Methyl-n-alkyl-
       peroxyde   ]        peroxyde    ]
```

(die in [ ] gesetzten höheren Alkylperoxyde sind noch nicht bekannt).

Die in der Tabelle verwendeten Ergebnisse der Absorptionsmessungen bestätigen für die Lösungen der Peroxyde die bei den Ketonen angestellten Betrachtungen. Die Richtung der Pfeile zeigt jedesmal zunehmende Verschiebung nach kürzeren Wellen an. Leider können hier nur die ansteigenden Äste der Absorptionskurven in Betracht gezogen werden, sodaß die Schlüsse nicht die gleiche Sicherheit haben. Trotzdem ist diese Analogie zur CO-Gruppe für Aussagen über die Natur der Peroxydbindung von großer Wichtigkeit. Figur V zeigt die Absorptionskurven von H·OO·H[1] (1), $CH_3 \cdot OO \cdot H$ (3) und $C_2H_5 \cdot OO \cdot H$ (2) in wäßriger Lösung. Abszissen sind die Wellenlängen in Å-Einheiten, Ordinate ist der Logarithmus des dekadischen Extinktionskoeffizienten:

1) Siehe auch V. Henri u. R. Wurmser, C. r. **156**, 1012 (1913); ferner Urey, Dawsey u. Rice, Journ. Am. chem. Soc. **51**, 1371 (1929); Lederle u. Rieche, B. **62**, 2579 (1929).

Bei Ersatz des einen H-Atoms des Hydroperoxydes durch CH_3 rückt die Absorption entsprechend der Verfestigung der Elektronenhülle nach kürzeren Wellen. Figur V zeigt ferner noch die Kurve für Dimethylperoxyd (4), allerdings in Hexanlösung, da seine Löslichkeit in Wasser nicht ausreichend ist. Die Lage in Wasser ist weiter im Ultraviolett anzunehmen. Hier läßt der Ersatz auch des letzten H-Atoms des Hydroperoxyds die Absorption noch weiter ins kurzwellige Ultraviolett rücken, entsprechend der größeren Verfestigung. Es sind also die gleichen Effekte wie in der Reihe $H \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ auch hier zu beobachten. Doch sind sie bedeutend größer infolge der größeren Polarisierbarkeit der Peroxydgruppe.

Fig. V. (Aus den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft 62, 2579).

Von besonderem Interesse ist noch die Absorption des Hydroperoxyds in Äther. (Figur IV, S. 96). Diese liegt bei gleicher Höhe der Bande etwas nach Rot verschoben, was der „Normallage" der H_2O_2-Absorption näher kommen dürfte. (In Heptan kann H_2O_2 infolge seiner Schwerlöslichkeit nicht gemessen werden.) Die Verschiebung in Wasser ist eine Folge

seiner Dipolwirkung. (Vergleiche dazu die Kurve des CH_3OOH in Heptan und Wasser in Figur VIII.)

In Figur VI können wir den Einfluß der Substitution eines H-Atoms der CH_3-Gruppe auf die Peroxydgruppe verfolgen. Es sind die Absorptionskurven der Hexanlösungen von $CH_3 \cdot OO \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot OO \cdot C_2H_5$ und $C_2H_5 \cdot OO \cdot C_2H_5$ aufgetragen. Entsprechend der größeren Auflockerung des —OO-Chromophors rückt die Absorption nach längeren Wellen hin. Bei der Absorption der Ketone ist die Verschiebung vom Aceton zum

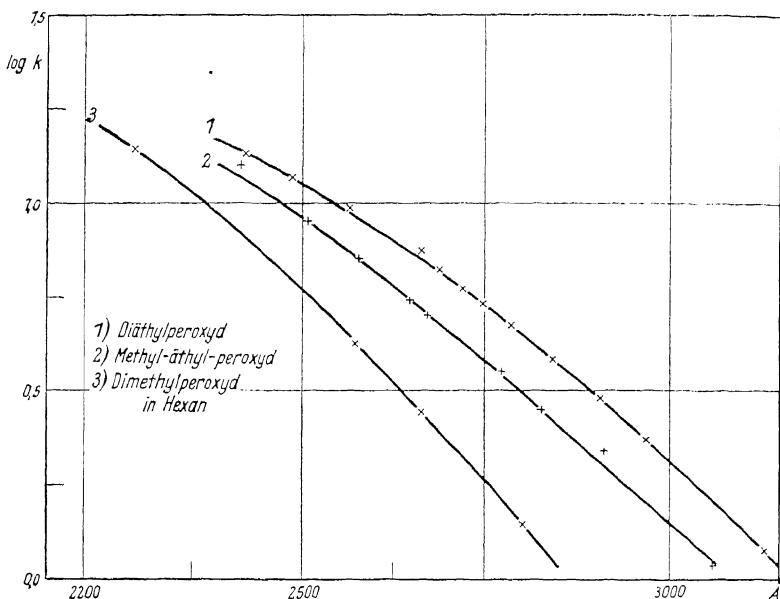



Fig. VI. (Aus den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft 62, 2580).

Methyläthylketon größer als von diesem zum Diäthylketon. Genau so ist bei den Peroxyden die Verschiebung vom Dimethylperoxyd zum Methyläthylperoxyd am größten, was auch in der Refraktion der Peroxydgruppe zum Ausdruck kommt.

Oxyalkylperoxyde[1]).

Bei den Monooxydialkylperoxyden sind dieselben Einflüsse auf die Refraktion und Absorption zu beobachten wie bei

1) A. Rieche u. H. Sauthoff; noch nicht veröffentlicht.

den Dialkylperoxyden. In Figur VII sind die Absorptionskurven für Oxydimethylperoxyd $CH_2 \cdot OH \cdot OO \cdot CH_3$ (1), Oxymethyläthylperoxyd $CH_2OH \cdot OO \cdot C_2H_5$ (2 a b c), Oxyäthylmethylperoxyd $CH_3 \cdot CHOH \cdot OO \cdot CH_3$ (3) und Oxydiäthylperoxyd $CH_3 \cdot CHOH \cdot OO \cdot C_2H_5$ (4) aufgeführt.

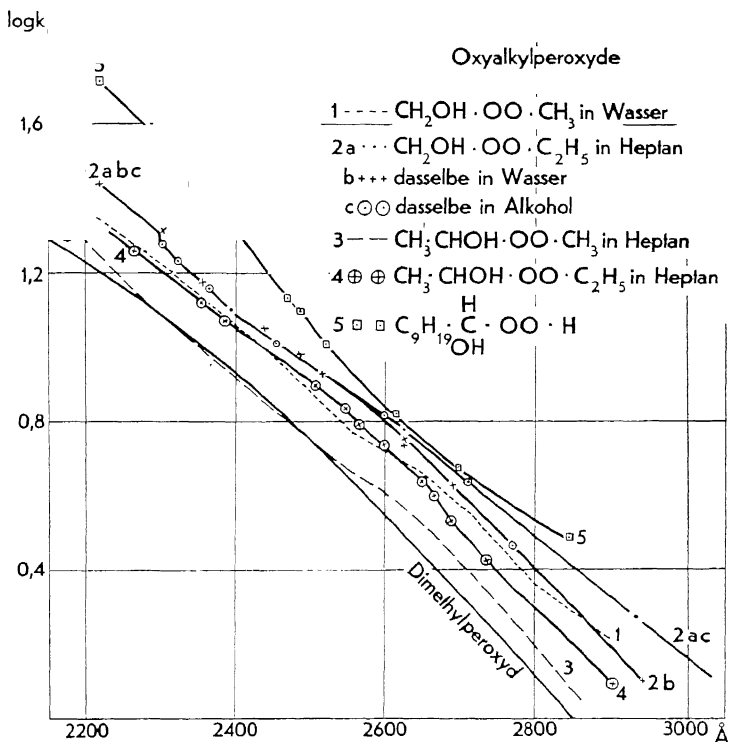



Fig. VII.

Zum Vergleich ist die Kurve des Dimethylperoxydes mit eingezeichnet. Gehen wir vom Monooxydimethylperoxyd aus, so beobachten wir bei Ersatz eines Wasserstoffatoms der CH_3-Gruppe durch Methyl zum Oxymethyläthylperoxyd (2) nur eine sehr geringe Verschiebung zum Rot. Vermutlich wird die Kurve des Oxydimethylperoxyds in Heptan, worin es zu schwer löslich ist, mit der des Oxymethyläthylperoxyds in Heptan fast zusammenfallen. Entsprechend gering ist auch der Unterschied

in der Refraktion. Die Oktettrefraktionen der OO-Gruppe seien zum Vergleich hier angeführt:

Oxyäthylmethylperoxyd	Oxydimethylperoxyd	Oxymethyläthylperoxyd
4,99	5,20	5,19

Durch Refraktion und Absorption kommt hier zum Ausdruck, daß Substitution eines H-Atoms in der CH_2OH-Hälfte eine wesentlich stärkere Wirkung auf die Peroxydgruppe hat. Hier rückt die Absorption weiter ins Ultraviolett entsprechend der größeren Verfestigung. Es wird die auflockernde Wirkung der α-Hydroxylgruppe auf den Chromophor wieder aufgehoben, sodaß man ungefähr die Absorption des Dimethylperoxyds erhält. Beim Oxydiäthylperoxyd (IV) kompensieren sich die beiden Effekte (U.V.-Verschiebung durch Einführung von CH_3 in Oxymethyl, Rot-Verschiebung durch Ersatz von H durch Alkyl), und man erhält die Absorption des Oxydimethylperoxyds.

Der Unterschied der Absorption des Oxymethyläthylperoxyds in Wasser und in organischen Lösungsmitteln ist nur gering. Nur der untere Teil der Kurve ist beim Wasser etwas nach U.V. verschoben, eine Erscheinung, die ja auch bei den anderen Peroxyden beobachtet wurde. Die Kurve des Oxymethyläthylperoxyds fällt übrigens fast mit der des Methyläthylperoxyds zusammen, woraus ersichtlich wird, einen wie geringen Einfluß eine α-Oxygruppe hat. Dies geht auch aus der Absorption der Oxyalkylhydroperoxyde hervor, die fast dieselbe Absorption haben wie die Alkylhydroperoxyde (Oxydecylhydroperoxyd 5).

Im Kapitel über Alkylidenperoxyde wurde bereits die Konstitution der Acetonperoxyde erörtert. Aus den Absorptionskurven der beiden Acetonperoxyde ging hervor (Fig. II, S. 84), daß es sich um Körper handelt, die den Dialkylperoxyden sehr ähnlich sind. Die Lage der Bande des trimolekularen Acetonperoxyds ist ähnlich der des Dimethylperoxyds, nur ist sie etwas höher. Ein prinzipieller Unterschied in der Valenzbetätigung der Peroxydgruppe in den Acetonperoxyden besteht nicht. Die Unterschiede in der Lage der Banden sind auf die verschieden großen Ringe zurückzuführen, trimolekulares: 9-Ring, das dimolekulare: 6-Ring.

Ringverengerung führt zur Auflockerung des Peroxydchromophors. Dies konnte auch durch Messung der Refraktion und Absorption bei den Ozoniden bestätigt werden.

c) Hydroperoxyd, Monomethyl- und Monoäthylhydroperoxyd in alkalischen Lösungen[1].

Hydroperoxyd ist als schwache Säure aufzufassen[2], die noch schwächer als Kohlensäure ist. Seine Wasserstoff-

1) Lederle u. Rieche, B. 62, 2580 (1929).
2) Bredig, Z. physikal. Chem. 31, 294.

atome sind durch Metall ersetzbar, die entstehenden Salze sind in wässeriger Lösung fast vollständig hydrolysiert. Auch die Monoalkylhydroperoxyde bilden Salze. Es ist schwer, optisch reine Alkaliperoxyde darzustellen. Um die Hydroperoxydionen zu untersuchen, wurde zu den wässerigen Lösungen optisch reiner Peroxyde die entsprechende Menge reiner Alkalilaugen gesetzt.

In der wässerig-alkalischen Lösung des Hydroperoxyds sind die Anionen $(O_2)^{--}$ und $(HO_2)^-$ anzunehmen[1]) neben H_2O_2 und NaOH. Das Gleichgewicht ist abhängig von der Hydroperoxyd- und Alkalikonzentration. Calvert[2]) gibt an, daß sich bei großem H_2O_2-Überschuß H_2O_2 und NaOH im Verhältnis 1,5 zu 1 verbinden zu „NaO_2“, wobei $(O_2)^-$ als einwertiges Anion auftreten soll. Die Annahme dieses einwertigen negativen Ions in Lösung ist jedoch aus elektronen-theoretischen Gründen unwahrscheinlich.

Von Joyner[3]) wurde das Ion $(HO_2)^-$ nachgewiesen und eingehend untersucht. Ein einwandfrei sicherer Nachweis des Ions $(O_2)^{--}$ erfolgte bisher noch nicht.

Wir sind nun wohl berechtigt anzunehmen, daß bei sehr starkem Alkali-Überschuß fast nur $(O_2)^{--}$ in der Lösung vorliegt. Dieser Grenzfall ist für die optische Messung am geeignetsten.

Figur VIII bringt die Absorption des Hydroperoxyds in verdünnter Natronlauge und Kalilauge sowie in Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Absorptionskurven in Natronlauge und Kalilauge unterscheiden sich nicht voneinander. Sie liegen um etwa 5000 Å weiter nach längeren Wellen hin als die Absorption des H_2O_2 in Wasser.

Die beobachtete Absorption ist dem $(O_2)^{--}$ Ion zuzuschreiben, wie auch aus der Übereinstimmung in NaOH und KOH hervorgeht. Wenn die Bande auch bei Verdünnung eine ganz geringe Rotverschiebung erleidet, so ist der Gehalt an HO_2^- sicher nur sehr gering. Zur Kontrolle, ob etwa Zersetzung

1) I. D'Ans u. W. Friedrich, Z. anorg. Chem. **73**, 325 (1912).
2) Z. physikal. Chem. **38**, 513 (1901).
3) Z. anorg. Chem. **77**, 103 (1912).

stattfand, wurden die Lösungen nach der Absorptionsaufnahme angesäuert, wobei wieder angenähert die Absorption der reinen

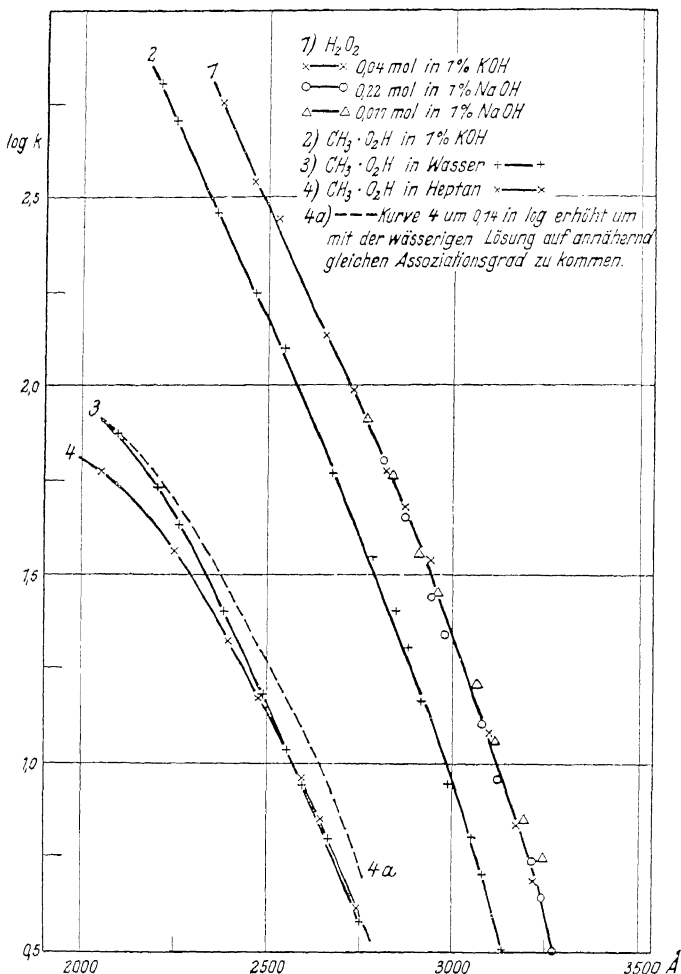



Fig. VIII. (Aus den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft 62, 2581.)

Peroxyde gefunden wurde. Die kleinen Differenzen sind wohl auf die polarisierenden Wirkungen der in geringem Überschuß zugesetzten Säure und der vorhandenen Alkali- und Sulfationen zurückzuführen.

Die Verschiebung der Absorption gegenüber dem neutralen H_2O_2 besagt, daß die Elektronenhüllen im O_2-Ion bedeutend mehr aufgelockert sind. Dies entspricht auch den Feststellungen von Fajans und Knorr aus der Refraktion von O^{--}, OH^- und H_2O, denen hier O_2^{--}, HO_2^- und H_2O_2 gegenüber zu stellen wären. Eine ähnliche Wirkung auf die Absorption ist auch durch Salzbildung bei der —COOH-Gruppe zu beobachten.

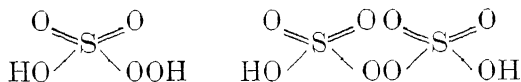
Die Absorption von Monomethyl- und Monoäthylhydroperoxyd in alkalischer Lösung fügt sich sinngemäß ein. Hier sind die Absorptionsbanden der Ionen $CH_3 \cdot OO^-$ und $C_2H_5 \cdot OO^-$ zu beobachten. Nach dem Neutralisieren der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wird auch hier die ursprüngliche Absorption der Peroxyde wieder hergestellt.

d) Die Konstitution der Caro'schen Säure (Sulfopersäure) und der Perschwefelsäure, ihre Ultraviolettabsorption und das Monosulfopersäure-Ion.

Allgemeines über Sulfopersäure und Perschwefelsäure.

Diese Peroxyde sind eigentlich Acylperoxyde und stehen zu den Alkylperoxyden wenig in Beziehung. Sie sollen hier aber doch kurz behandelt werden, einmal, weil es im Hinblick auf die Alkylperoxyde interessant ist, den Einfluß der SO_3H-Gruppe auf die Peroxydgruppe zu verfolgen, ferner dient die Caro'sche Säure als Ausgangskörper für die Synthese verschiedener Peroxyde. Schließlich ist sie neben einzelnen organischen Acylperoxyden das einzige bisher bekannte Peroxyd, das sich wahrscheinlich sowohl aus fertigem Peroxyd unter Anlagerung zweier Acylreste als auch durch Dehydrierung zweier Säuremoleküle und Zusammentritt der Acylreste bilden kann.

Die heute nunmehr allgemein anerkannten Formeln der Monosulfopersäure und Überschwefelsäure

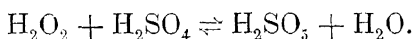
```
 O     O          O     O O     O
  ⩵S⩵              ⩵S⩵     ⩵S⩵
 /    \           /    \  /    \
HO     OOH       HO     OO      OH
```

wurden zuerst von Baeyer und Villiger[1]) aufgestellt und bewiesen. Sie bestätigten die älteren Befunde Traubes[2]), der

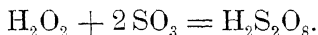
1) B. **33**, 124 (1900); **34**, 853 (1901).

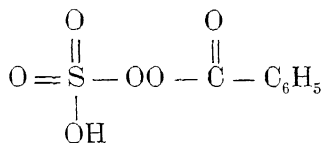
2) B. **22**, 1518 (1889); **24**, 1764; **25**, 95; **26**, 1481.

seinen eigenen durchaus richtigen Beobachtungen nicht die richtige Deutung gegeben hatte. Seit dieser Arbeit von Baeyer, in der auch die Darstellung und das Verhalten besonders der Caro'schen Säure niedergelegt wurde, sind nun von den verschiedensten Seiten andere Formeln unter allen möglichen Begründungen aufgestellt worden. Es würde zu weit führen, auf diese Dinge einzugehen[1]).

Die Untersuchungen von Ahrle[2]) und von Willstätter und Hauenstein[3]) haben dann die Baeyer'schen Ansichten voll bestätigt. Ahrle stellte durch kinetische Untersuchung fest, daß die Bildung der Sulfopersäure aus H_2O_2 und H_2SO_4 erfolgt nach:

$$H_2O_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2O.$$

Er erhielt auch eine sehr hochprozentige Säure (92%ig) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) auf H_2O_2, die sich addieren zu H_2SO_5. Bei einem Überschuß von SO_3 erhält man auch daneben Überschwefelsäure:

$$H_2O_2 + 2\,SO_3 = H_2S_2O_8.$$

Willstätter und Hauenstein zeigten, daß „Sulfopersäure" (dieser Name wird von ihnen als Analogon der Benzopersäure vorgeschlagen) als halbseitig acyliertes Hydroperoxyd aufzufassen ist. So konnten sie auch das noch unbesetzte Wasserstoffatom des Hydroperoxyds in der Sulfopersäure durch den Benzoyl- oder den Benzolsulforest ersetzen und erhielten so gemischte Acylperoxyde vom Typus des Benzoylperoxyds:

$$\begin{array}{ccccccc} & & O & & & O & \\ & & \| & & & \| & \\ O & = & S & - OO - & & C & - C_6H_5 \\ & & | & & & & \\ & & OH & & & & \end{array}$$

1) Die entsprechende Literatur ist im Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, 7. Auflage I, 1, zusammengestellt und zwar bis zum Jahre 1907. Fast alle später erschienenen Arbeiten sind in der vorliegenden Abhandlung der Vollständigkeit halber zitiert, wenn sie zum Teil auch kein unmittelbares Interesse für die Frage der Konstitution besitzen. Immerhin dürfte vielleicht eine Literaturzusammenstellung erwünscht sein.

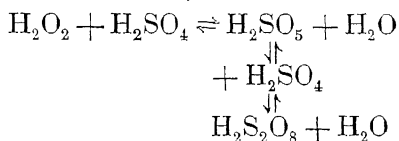
2) Journ. prakt. **79**, 129 (1909). Zeitschr. angew. Chem. **22**, 1713 (1909).

3) B. **42**, 1839 (1909).

Auf 1 Atom Schwefel der Sulfopersäure kommt ein Acylrest, womit die Formel H_2SO_5 bewiesen ist.

Nach Ahrle verhält sich die Caro'sche Säure wie eine einbasische Säure, das peroxydisch gebundene H-Atom ist nur sehr schwach sauer.

Später ist dann von D'Ans und Friedrich[1]) eine noch reinere, fast 100%ige Sulfopersäure (F. P. 45°) aus Chlorsulfonsäure und H_2O_2 und ebenso auch Überschwefelsäure (F. P. etwa 60°) gewonnen worden. Auch diese schöne Synthese beweist die Richtigkeit der Baeyer'schen Formulierung. Demnach stellen sich also Sulfopersäure und Überschwefelsäure als echte Acylverbindungen des Hydroperoxyds dar. Beim Zusammenwirken von H_2O_2 und H_2SO_4 müssen wir folgendes Gleichgewicht annehmen[2]):

$$H_2O_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2O$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$+ H_2SO_4$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$H_2S_2O_8 + H_2O$$

Es können also alle Verbindungen dieses Gleichgewichts nebeneinander bestehen. Für die Bestimmung der drei Peroxyde nebeneinander zum Studium der Abhängigkeit der Lage des Gleichgewichts von der Konzentration sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden[3]). Die beiden oben formulierten Teilreaktionen verlaufen monomolekular[4]).

Arylperoxyde, Alkyl- und Acylperoxyde, Beziehungen zueinander.

Es ist angebracht, sich einmal die beiden prinzipiell ganz verschiedenen Bildungsweisen von Peroxyden mit ihren Konsequenzen vor Augen zu führen. Peroxyde können entstehen durch Addition von Substituenten an ein Sauerstoff- bezw. Hydroperoxydmolekül. Hierzu gehört die Bildung aller bisher beschriebenen Peroxyde sowie auch als typischster Fall

---

1) B. **43**, 1880 (1910). Zeitschr. Elektrochem. **17**, 849; C. 1911, II, 1512.

2) Über Kinetik des $H_2S_2O_8$-Zerfalls siehe Kailan u. Leisek, Monatsh. **50**, 403 (1929).

3) Baeyer u. Villiger, B. **34**, 855; Wolffenstein u. Makow, B. **56**, 1768 (1923); Helv. chim. act. **9**, 602 (1928).

4) Palme, Z. anorg. Chem. **112**, 97 (1920).

die Bildung von Triphenylmethylperoxyd. Der andere Typus findet seine charakteristischen Vertreter in den Arylperoxyden[1]. Durch Wegnahme von Hydroxylwasserstoff (Dehydrierung) entsteht ein Radikal, welches sich zu einem Peroxyd assoziiert. Diesem Typus der Peroxydbildung würde die Entstehung von H_2O_2 aus 2HO- entsprechen. Ebenso sollte Triphenylmethylperoxyd durch Dehydrierung von Triphenylcarbinol entstehen, eine Reaktion, die noch nicht verwirklicht worden ist. Sind nun diese auf verschiedenen Wegen entstandenen Peroxyde identisch? Die Entscheidung dieser Frage ist auch für das Problem der Bildung von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff von Interesse. Nach den bisherigen Ansichten liegt die Ursache ihrer Bildung in der Natur des aromatischen Restes begründet, sie könnte aber auch in der besonderen Natur einer durch Dehydrierung enstandenen Peroxydbindung zu erblicken sein. Die Identität dieser beiden Typen wäre zu beweisen, wenn es gelänge durch Dehydrierung eines Phenols HO·Ar einerseits und Umsetzung seines entsprechenden Arylhalogenids Ar·Hal mit einem Peroxyd, also auf zwei verschiedenen Wegen, ein identisches Diarylperoxyd Ar·OO·Ar zu gewinnen[2]. Die Darstellung von Triphenylmethylperoxyd aus Triphenylchlormethan[3] scheint für diese Möglichkeit zu sprechen. Dieser Versuch scheint aber noch nicht sicher beweisend zu sein, da unter den gewählten Versuchsbedingungen eine spurenweise Radikalbildung und Reaktion mit Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen ist.

Bei der Umschau nach Peroxyden, die auf zweierlei Weise entstehen können, fallen die Überschwefelsäure, einzelne Acylperoxyde und das Dioxymethylperoxyd auf. Es wurde bereits erwähnt, daß man die Entstehung der Überschwefelsäure durch Vereinigung zweier HSO_4-Radikale erklärt. Wir wissen aber, daß in einer Mischung von H_2O_2 und H_2SO_4 ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Stoffen, Sulfopersäure und Überschwefelsäure, vorliegt. Bei der elektrolytischen Überschwefelsäuregewinnung

1) Pummerer u. Frankfurter, B. **47**, 1472 (1914). **52**, 1416 (1919). Pummerer u. Rieche, B. **49**, 2161 (1926). Pummerer u. Luther, B. **61**, 1102 (1928). St. Goldschmidt, B. **55**, 3197 (1922); Ann. **438**, 202 (1924), **445**, 123 (1925).

2) Derartige Versuche hat Verfasser beim Pikrylchlorid bisher noch erfolglos unternommen.

3) Gomberg, B. **33**, 3154 (1900); B. **37**, 3538 (1904).

wird H_2O_2 nicht beobachtet. Man kann dies so deuten, daß H_2O_2 nicht unmittelbar entsteht, sondern durch Hydrolyse von Perschwefelsäure und dann sofort anodisch oxydiert wird, oder es entsteht primär kathodisch, wird aber nur soweit nicht zerstört, als es an Schwefelsäure gebunden ist. Der Vorgang dieser Elektrolyse ist wohl noch nicht so zu durchblicken, daß man sicher sagen könnte, daß die Überschwefelsäure aus der Vereinigung zweier Radikale entsteht.

Die Beobachtung von Fichter[1]), daß bei Elektrolyse von Salzen organischer Säuren geringe Mengen Acylperoxyde entstehen, bildet das Analogon für die Perschwefelsäuregewinnung. Auch hier gilt aber das für die Überschwefelsäurebildung gesagte.

Schließlich sei die Elektrolyse von Formaldehyd in Alkali erwähnt, wo Wasserstoff und Ameisensäure entstehen. Hier braucht es, wie auch meistens bei der Elektrolyse von Säuren, gar nicht erst zur Bildung des Assoziationsproduktes Dioxymethylperoxyd zu kommen, sondern das Radikal $H_2C{<}^{OH}_{O-}$ kann unmittelbar in H + HCOOH zerfallen. Die Beispiele für die Entstehung identischer Peroxyde auf zwei Wegen sind also noch recht knapp.

Es ist wohl wahrscheinlich, aber noch nicht sicher, daß die echten Hydroperoxydderivate wirklich auch durch Dehydrierung zu Radikalen und deren Vereinigung entstehen können. Sehr wichtig hiefür ist die Beobachtung Fichters, wonach aus H_2SO_4 mit Fluor Überschwefelsäure entsteht. Diese Reaktion kann als Dehydrierung der Schwefelsäure und die Bildung von H_2O_2 aus $2\,H_2O + F_2$ als Dehydrierung des Wassers zu $2\,OH \rightarrow H_2O_2$ betrachtet werden. Derartige Versuche sind von großer Wichtigkeit. Erst wenn es gelingt, unter Ausschluß der komplizierten Elektrolyse, also durch Umsetzung einer Hydroxylverbindung ein auch aus H_2O_2 zu erhaltendes Peroxyd zu gewinnen, ist die Identität beider Peroxydklassen erwiesen.

Sollten wirklich Peroxyde auf die oben geschilderte Weise entstehen können, so müssen bei der Absättigung der beiden freien Sauerstoffatome sich valenzchemisch ganz besondere Vorgänge abspielen, damit die im Hydroperoxyd vorliegende besonders stabile Bindung eintreten kann. Hier müßte etwas ganz anderes vor sich gehen als beispielweise bei der Bildung von Hexaphenyläthan aus Triphenylmethyl. Es ist zunächst rein gefühlsmäßig etwas unwahrscheinlich, daß die als festes Atomaggregat charakterisierte Peroxydgruppe sich zwanglos spaltet und wieder vereinigt, wie das bei den Arylperoxyden der Fall ist: $R{\cdot}OO{\cdot}R = 2\,RO-$. Dennoch muß anerkannt werden, daß die bis jetzt vorliegenden Tatsachen dafür sprechen, daß also die in Arylperoxyden durch Dehydrierung gewonnene Peroxydbindung mit der in Peroxyden aus H_2O_2 oder O_2 gewonnenen identisch ist.

1) Z. physikal. Chem. **130**, 49 (1927). Über den Parallelismus zwischen Persulfat und Diacylperoxyden siehe auch Wieland, Ann. **446**, 60 (1925).

Ultraviolettabsorption der Sulfopersäure und Überschwefelsäure.

Aus den Reaktionen der Caro'schen Säure geht hervor, daß sich der Sauerstoff in viel aktiverer Form darin befinden muß als im Hydroperoxyd. Typisch für sie ist die Abgabe eines O-Atoms. Dies ist nicht der Einfluß der Schwefelsäure auf H_2O_2, sondern die Reaktion der Verbindung H_2SO_5. Die Monosulfopersäure soll aber trotz der Unterschiede ein Derivat des Hydroperoxyds sein und zur Schwefelsäure in einem Verhältnis stehen wie Acetopersäure zur Essigsäure. Dies ist, wie aus der Absorptionskurve in Fig. IX hervorgeht, tatsächlich der Fall.

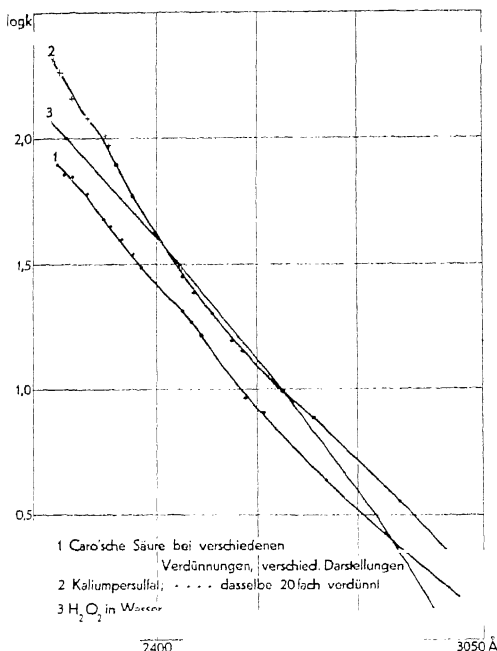



Fig. IX

Die Punkte der Kurve für Sulfopersäure stammen aus mehreren Aufnahmen, wofür verschiedene Ansätze und verschiedene Konzentrationen der Säure verwendet wurden. Verdünnung hat also keinen Einfluß auf die Lage der Kurve. Die Absorptionsbande der Monosulfopersäure hat Form und Neigung der Bande des Hydroperoxyds. Nur ist sie etwas nach U.V. verschoben, und zwar veranlaßt die Einführung eines SO_3H-Restes eine Verschiebung um denselben Betrag wie die Einführung einer Alkylgruppe in H_2O_2. Die Kurve ist nahezu identisch mit der der Monoalkylhydroperoxyde. Ebensowenig wie Alkyl besitzt SO_3H^- eine Eigenabsorption. Ihr Vorhandensein äußert sich nur in einer leichten Verfestigung der OO-Gruppe.

Im Zusammenhang hiermit seien ein paar Worte zur Schwefelsäure selbst gesagt: Aus der Tatsache des Fehlens der Absorption in uns erreichbaren Gebieten geht hervor, daß die Schwefelsäure nicht die von F. Raschig[1]) gegebene Struktur $\begin{array}{c}O\\|\\O\end{array}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{array}{c}OH\\\\OH\end{array}$ haben kann; denn sie müßte, wenn sie eine Peroxydgruppe enthält, ultraviolettes Licht absorbieren. Schwefelsäure läßt sich durch die Elektronenformel so ausdrücken:

$$\begin{array}{ccccccc} & & & \| & & & \\ & & = & O & = & & \\ & \| & & \| & & \| & \\ = & O & = & S & = & O & = H \\ & & = & \ddot{O} & = & & \\ & & & \| & & & \end{array}$$

Sie enthält keinerlei Gruppen, die man als Chromophore im weiteren Sinne auffassen könnte. Die $\begin{array}{c}\|\quad\|\\ =S=O=\\ \|\quad\|\end{array}$ -Bindung tritt also in den uns erreichbaren Gebieten nicht mit dem Licht in Wechselwirkung. Diese Gruppierung steht in Beziehung zu der auf S. 98 gegebenen Elektronenformel des „isomeren Hydroperoxyds". Es wurde der Vermutung Ausdruck gegeben, daß sich aktiver Sauerstoff unter Vervollständigung seines Oktetts an ein anderes Sauerstoffatom anlagern kann:

$$\begin{array}{ccccc} & & \| & & \\ & = & O & = & \\ & & \| & & \\ C & = & O & = & C \\ & & \| & & \end{array}$$

Der angelagerte Sauerstoff wird leicht wieder abgegeben, wie aus dem Verhalten der sogenannten Oxozonide hervorgeht, in denen eine ähnliche Gruppierung vorliegen dürfte. Es scheint, als komme dieser „Oxoxydgruppierung" keine Eigenabsorption zu. Hier soll die Untersuchung der Verbindungen Aufklärung bringen, die durch labile Anlagerung eines aktiven O-Atoms an ein vorhandenes O-Atom entstehen.

Auch die Perschwefelsäure ist als echtes Diacylderivat des Hydroperoxyds aufzufassen, wie aus der Absorption des Kaliumpersulfats in Figur IX hervorgeht. Hier wird die Lage der Hydroperoxydbande erreicht, doch ist die Kurve etwas höher. Es ist dabei wohl mit einem Einfluß des Kaliums zu rechnen, vielleicht ist es diesem zuzuschreiben, daß die Bande nicht noch weiter nach U.V. rückt als bei der Monosulfopersäure.

1) F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig 1924. Auch Strecker und Spitaler, B. 59, 1754 (1926), halten auf Grund ihrer refraktometrischen Untersuchung von Alkylsulfaten diese Formel für unrichtig.

Bei der Darstellung der Monosulfopersäure ist auf genügend lange Hydrolysendauer des Persulfats zu achten. Es wurde folgender Ansatz verwendet: 1 g Kaliumpersulfat und 2 g konz. Schwefelsäure wurden 5 Stunden stehen gelassen, dann wurde unter Eiskühlung mit 50 ccm Wasser vorsichtig verdünnt und sofort gemessen. Der Gehalt an Säure wurde jodometrisch bestimmt. Bei wesentlich kürzerer Einwirkungsdauer der Schwefelsäure ist noch unverändertes Persulfat vorhanden, was sich an einem Nachdunkeln der mit Thiosulfat entfärbten Lösung äußert.

Monosulfopersäure-Ion.

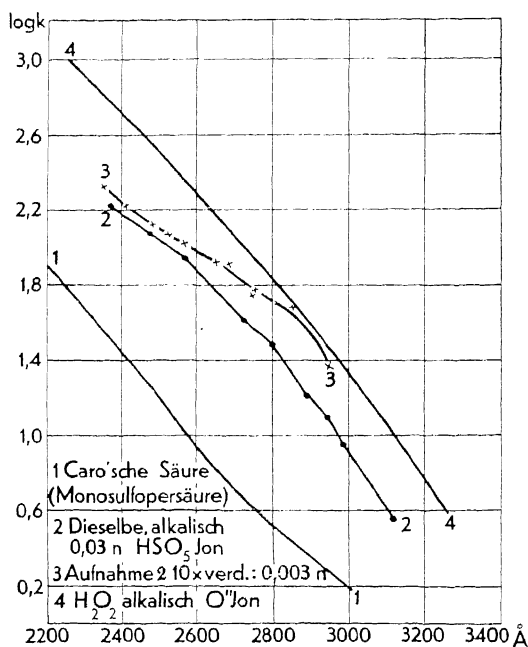



Fig. X

Eine sehr starke Verschiebung nach Rot und Erhöhung erleidet die Absorptionsbande der Monosulfopersäure bei Zusatz von überschüssigem Alkali (Figur X). Es tritt dieselbe Erscheinung ein wie beim Zusatz von Alkali zu H_2O_2 oder ROOH (Fig. VIII), und wir sind berechtigt, hier die Absorption des $HO(O)_2SOO^-$Ions anzunehmen. Auch wird ungefähr die Lage der Bande des ROO^-Ions erreicht.

Daneben sind aber Abhängigkeiten von der Konzentration und anscheinend auch der Alkalität zu beobachten, die beim ROO^- und O_2^{--}Ion nicht vorhanden sind. In Figur X ist die Lösung von Kurve 2 auf das Zehnfache verdünnt (Kurve 3). Es sind Andeutungen vorhanden, als wenn bei der Erhöhung der Alkalikonzentration dieselbe Verschiebung auftritt, dabei wird nur der untere Teil der Kurve verschoben, welcher fast mit der des O_2^{--} Ions zusammenfällt. Diese Erscheinung harrt noch der Aufklärung. Sie kann

verschiedene Ursachen haben, z. B. kann eine Hydrolyse nach $NaO_3S \cdot OO \cdot Na + H_2O = Na_2SO_4 + H_2O_2$ stattfinden, sodaß die Absorption in die des H_2O_2 in alkalischer Lösung übergeht. Dann sollte aber eine Parallelverschiebung der ganzen Kurve stattfinden. Schließlich können auch Assoziation oder polarisierende Einflüsse die Ursache sein. Diese Erscheinungen müssen noch weiter untersucht werden.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung der Monosulfopersäure erhält man fast wieder die Absorption der Monosulfopersäure selbst, jedoch, wohl infolge polarisierender Einflüsse der Schwefelsäure und der vorhandenen Salze, etwas nach U.V. verschoben. Die Bande des H_2O_2 in Wasser bei Gegenwart von H_2SO_4 ist auch um einen kleinen Betrag nach UV. verschoben.

e) Schlüsse aus der Absorption auf die Konstitution der Peroxyde.[1]

Die Valenzbetätigung der Peroxydbindung ist in den vorhergehenden Kapiteln schon wiederholt Gegenstand von Erörterungen gewesen. Es seien jetzt die Ergebnisse, besonders die Schlüsse aus den optischen Befunden, noch einmal zusammenfassend dargestellt.

In der Anordnung der Elektronen besteht bei allen betrachteten Peroxyden kein prinzipieller Unterschied. Wir können deutlich zwei Gruppen unterscheiden: die Hydroperoxyde und Dialkylperoxyde, die sich zunächst in der Lage der Banden unterscheiden. Diese Verschiebungen finden in Deformationswirkungen ihre Erklärung. Aber auch die Neigungen der Absorptionskurven der beiden Gruppen sind verschieden. Die Kurven der Hydroperoxyde sind bedeutend steiler, daraus ist aber nicht auf verschiedene Konstitution zu schließen. Die Ursache kann vielmehr im Einbau der H-Atome in die Elektronenhülle der Sauerstoffatome liegen.

Die Absorption der Ionen O_2^{--}, $CH_3 \cdot O_2^-$, $C_2H_5 \cdot O_2^-$ und HSO_5^- ist denen der entsprechenden Peroxyde recht ähnlich. Nur sind die Kurven nach längeren Wellen hin verschoben, ihre Neigungen sind aber gleich, wie das aus folgendem Grund auch zu erwarten ist: Die Zahl der Elektronen der Peroxydgruppe bleibt dieselbe, lediglich die positiven Ladungen nehmen ab,

1) Vgl. Lederle u. Rieche, B. 62, 2582 (1929).

es entsteht dadurch eine größere Lockerung der Elektronenhüllen, die sich in einer Verschiebung nach längeren Wellen hin äußert.

Schließlich soll noch eine Vermutung darüber geäußert werden, ob die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen nur von einem Elektronenpaar bewerkstelligt wird, oder ob die beiden Atome mehrere Elektronenpaare gemeinsam besitzen. Beim CO-Molekül ist aus spektroskopischen Messungen zu schließen, daß es aus einem O^{6+} und einem C^{4+} besteht, die von gemeinsamer Elektronenhülle, einem vollständigen Oktett mit zwei freien Elektronen, umgeben sind[1]. Dasselbe gilt auch für die CO-Gruppe, wie sich aus Messungen der Absorption und der Dipolmomente von aliphatischen Ketonen ergeben hat[2].

Aus dem chemischen Verhalten und daraus, daß sich die Peroxydgruppe bei Refraktion und Absorption wie ein einheitlicher Chromophor verhält, der CO-Gruppe vergleichbar, kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die Sauerstoffatome mehrere Elektronenpaare gemeinsam besitzen. Auf Grund der Analogie mit der CO-Gruppe hinsichtlich Refraktion und Absorption bei Substitution ist es wahrscheinlich, daß die Peroxydgruppe aus $2\,O^{6+}$ mit gemeinsamer Elektronenhülle besteht[3].

Einen wesentlichen Beitrag für die Natur der — OO-Bindung dürfte die Aufnahme des Raman-Spektrums liefern können. Hierfür wird H_2O_2 infolge seiner Empfindlichkeit gegen Licht nicht geeignet sein. Dagegen müßten mit Lösungen von Alkylperoxyden derartige Aufnahmen gemacht werden können.

f) Assoziation und Dipoleigenschaften der Peroxyde.

Während Hydroperoxyd in wäßriger Lösung, wie kryoskopische Bestimmungen ergaben, monomolekular ist[4], so

1) Birge, Phys. Rec. 28, 1157 (1926). R. Mecke und M. Guillery, Physikal. Zeitschr. 28, 479, 515 (1927).

2) K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. B. **1**, 39 (1929).

3) Zur Formulierung wird man zweckmäßig den Valenzstrich zwischen OO vermeiden und so schreiben: R—OO—R.

4) Z. physikal. Chem. **6**, 363 (1890).

ist doch anzunehmen, daß es in konzentrierter Form[1]), wahrscheinlich auch im organischen Lösungsmittel, stark assoziiert ist. Die zahlreichen an Alkylperoxyden vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen zeigen immer wieder, daß Körper mit Peroxydgruppen zur Assoziation neigen. Es ergibt sich meistens im organischen Lösungsmittel, z. B. Benzol, ein zu hohes Molekulargewicht. Dasselbe ist übrigens auch bei verschiedenen Ozoniden der Fall. In Wasser wurde stets das normale Molgewicht erhalten. Di-alkylperoxyde zeigen in Dampfform, Diäthylperoxyd[2]) auch bei hoher Konzentration in gefrierendem Benzol keine Assoziation. Assoziiert sind besonders die Oxydialkylperoxyde und die Alkylhydroperoxyde.

Di-oxymethylperoxyd ist in Eisessig assoziiert[3]). In Wasser wird das Molekulargewicht infolge des geringfügigen Zerfalls etwas zu niedrig gefunden. Höhere Di-oxyalkylperoxyde liefern in Benzol das normale Molekulargewicht. In Eisessig findet man jedoch infolge von Zerfall ein zu niedriges. Beide Erscheinungen zu gleicher Zeit sind an Monooxyalkylhydroperoxyden zu beobachten. Hier findet in Benzol Assoziation statt und gleichzeitig Dissoziation in Aldehyd und H_2O_2. Neben diesem Vorgang ist noch die Bildung von Di-oxyalkylperoxyd anzunehmen, sodaß sich drei Prozesse überlagern. Verglichen mit dem Verlauf der Refraktion und Absorption läßt sich sagen, daß die Verbindungen mit stärker aufgelockerter CO-Gruppe, deren Absorption auch weiter im Rot liegt, auch stärker zur Assoziation neigen.

Schon aus diesem Verhalten ist zu entnehmen, daß die Peroxyde Dipolnatur besitzen. Bewiesen wird dies besonders durch die Abhängigkeit der Absorption von der Natur des Lösungsmittels. Es ist bekannt, daß Verbindungen mit Dipolmoment ganz allgemein eine Verschiebung der Absorption durch polare Lösungsmittel erleiden und zwar in Abhängigkeit von ihrem Dipolmoment. Diese Einflüsse sind besonders von G. Scheibe

---

1) Maaß u. Hatscher, Journ. Am. chem. Soc. 42, 2548, C. 1921, I, 555, bestimmten den Assoziationsgrad des reinen H_2O_2 zu: 3,48.

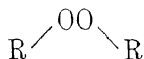
2) Rieche, B. 62, 2470 (1929).

3) Wieland u. Wingler, Ann. 431, 301 (1923).

und seinen Mitarbeitern[1]) quantitativ verfolgt worden. So erleidet meistens die Absorptionsbande der Peroxyde in wäßriger Lösung eine Verschiebung nach kürzeren Wellen hin gegenüber der Lösung in Heptan als Normallage. Besonders deutlich zeigt sich das beim Hydroperoxyd (Fig. IV, S. 96).

Exakte Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften des Hydroperoxyds oder seiner Derivate liegen noch nicht vor. Nach der Mischungsregel berechnet Calvert[2]) aus einer Messung an einer wäßrigen Lösung von H_2O_2 eine Dielektrizitätskonstante von 92,8. Zwar gilt die Mischungsregel für Mischungen polarer Flüssigkeiten infolge von Assoziation und Solvatbildung nicht, doch kann man annehmen, daß H_2O_2 eine größere Dielektrizitätskonstante hat als Wasser. Darum muß es auch ein erhebliches Dipolmoment besitzen. Eine gestreckte Form des Moleküls, bei der die Atome auf einer Achse lägen, ist hier ebensowenig wie beim Wasser anzunehmen[3]). Ersetzt man in einem spannungslosen, ringförmigen Kohlenwasserstoff, bei welchem je zwei Valenzrichtungen einen Winkel von $109^0\ 28'$ miteinander bilden, ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom, so werden dadurch die Spannungsverhältnisse im Ring nicht wesentlich verändert. Daraus ist zu schließen, daß beim Sauerstoff die Valenzen ebenfalls einen Winkel von etwa 110^0 einschließen[4]). Wir können deshalb für H_2O_2 ein Molekülmodell annehmen, bei dem die Valenzlinien von Sauerstoff zum Wasserstoff um einen Winkel von 70^0 von der OO-Achse abweichen.

Nach dem oben gesagten können wir also für Hydroperoxyd und seine Derivate starke Polarität annehmen, die von H_2O_2 über die Alkylhydroperoxyde zu den Dialkylperoxyden abnehmen wird, ähnlich wie vom Wasser über die Alkohole zu den Äthern, bei denen das Dipolmoment lediglich noch durch die Winkelung der Valenzen am Sauerstoff bedingt ist. Folgendes ist daher als wahrscheinlichstes Modell der Peroxyde anzusehen:

```
   OO
R/    \R
```

1) B. **59**, 1321, 2616, 2617 (1926).

2) Ann. Phys. (4) **1**, 483 (1900).

3) F. Hund, Zeitschr. Physik, **31**, 81 (1925); A. Eucken, Jahrb. Radioakt. Elektr. **16**, 361 (1920); Zeitschr Elektrochem. **26**, 377 (1920).

4) K. L. Wolf, Z. physikal. Chem., B. **3**, 128 (1929).

C. Die Konstitution der Ozonide[1].

Die Anlagerung von Ozon an mehrfache Bindungen und die Spaltung der „Ozonide" wird sehr häufig für Probleme der Konstitutionserforschung herangezogen. Besonders in der Terpenchemie hat der „Ozonabbau" zu schönen Erfolgen geführt. Aber auch sonst verdankt die Chemie gerade der Ozonmethode viele Aufklärungen und neue Verbindungen, die nur durch Spaltung von Ozoniden erhalten werden können. Trotz dieser großen praktischen Erfolge wußte man bisher über den Mechanismus der Ozonanlagerung, die Konstitution der entstehenden „Ozonide" und den Ablauf ihrer Spaltung noch nichts Genaues. Selbst nach den vielen ausgezeicheten Untersuchungen, besonders von Harries, fehlt es eigentlich noch an Modellversuchen, die in der Weise vorgenommen werden müßten, daß man einfache und bekannte Körper ozonisiert und ihre Spaltung unter den verschiedensten Bedingungen, besonders auch unter Mitwirkung von Katalysatoren studiert. Solche allerdings mühevollen Versuche würden eine wichtige und notwendige Pionierarbeit für die Anwendbarkeit der Ozonmethode auf kompliziertere Konstitutionsprobleme bedeuten.

Die folgenden Kapitel über die Ozonide und ihre Spaltung bilden gleichsam die Nutzanwendung der an den Peroxyden gewonnenen Erfahrungen. Es soll zugleich der Versuch gemacht werden, die bisher von den verschiedensten Seiten über Ozonide geäußerten Anschauungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen und durch Beibringung von neuen Befunden zu erweitern.

Die ersten Beobachtungen über Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen gehen schon auf Schönbein[2]) zurück. Später haben dann verschiedene Forscher nur einige Einzelversuche mitgeteilt[3]). Als C. D. Harries etwa um 1900 die Arbeit aufnahm, war lediglich bekannt, daß Ozon auf einige

---

1) Die Kapitel „Konstitution der Ozonide" und „Spaltung der Ozonide" wiederholen zum Teil die Darlegungen, die bereits in der unter dem gleichen Titel veröffentlichten Abhandlung in den Sitzungsber. d. physik.-med. Soz. Erlangen, Bd. **61**, S. 369—391 (1929/30) gegeben worden sind.

2) Journ. prakt. Chem. **66**, 282 (1855).

3) Eine Zusammenstellung der älteren Arbeiten gibt Harries Ann. **343**, 311 (1905).

Kohlenwasserstoffe und Alkohole einwirkt unter Bildung von Aldehyden, Säuren und Hydroperoxyd. Dabei waren auch peroxydartige explosive Substanzen zu beobachten. Harries befand sich damals in der beneidenswerten Lage, einem wenig erforschten Gebiet gegenüber zu stehen. In etwa fünfzehnjähriger Arbeit hat er dieses Gebiet erschlossen. Es ist ganz unmöglich, im Rahmen dieser Abhandlung auf die vielen Arbeiten, auch von anderen Forschern, einzugehen, in denen zahlreiche Ozonide und ihre Spaltung beschrieben worden sind[1]).

Es sollen hier nur grundlegende Fragen und Reaktionen, die für das ganze Gebiet von allgemeiner Bedeutung sind, erörtert werden. Die Literatur wird darum auch nur insofern berücksichtigt, als sie mit diesen Fragen unmittelbar in Beziehung steht.

Ozon.

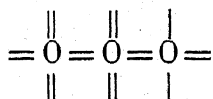
Einige Bemerkungen über das Ozon selbst und seine Konstitution seien vorangestellt. Über die Struktur des Ozons ist viel diskutiert worden[2]). Zwei Formeln wurden besonders in Betracht gezogen, die ringförmige $\overset{\diagup O \diagdown}{O - O}$ und die offene $O = O = O$ (Harries). Die letztere ist meist bevorzugt worden in Anlehnung an das Schwefeldioxyd $O = S = O$. Trotzdem die Analogie noch keinesfalls erwiesen ist, sprechen die Ergebnisse der meisten neueren Untersuchungen für die kettenartige Formel. Es besteht kein Zweifel darüber und ist durch viele Reaktionen besonders gegen organische Körper belegt worden, daß ein Sauerstoffatom des Ozons ganz besondere Reaktionsfähigkeit besitzt und auch in der Lage ist, als einziges

1) Z. B. Harries, Ann. **343**, 311—375 (1905), **374**, 288—315 (1910), **390**, 235—268 (1912), **410**, 1—116 (1915).

Harries hat seine Untersuchungen in zwei leider vergriffenen Büchern: „Das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen" und „Untersuchungen an künstlichen und natürlichen Kautschukarten" niedergelegt. Hier soll nur auf seine zusammenfassenden Veröffentlichungen verwiesen werden (Ann. **343**, 311 u.s.w.) Ferner sei auf die Monographie von Fonrobert: „Das Ozon". Stuttgart, Encke, verwiesen. Auch in Houben's „Methoden der organischen Chemie" befindet sich ein von Fonrobert verfaßtes Kapitel über Ozonide, wo alle wichtigen Literaturangaben zu finden sind.

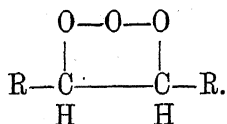
2) Eine Literaturübersicht gibt G. M. Schwab, Z. physikal. Chem. **110**, 599 (1924), ferner Moellers Monographie „Das Ozon". Braunschweig 1921.

zu reagieren. Das spricht ebenfalls gegen die Ringstruktur, aber eigentlich auch nicht unbedingt für die offene Kette. Die Kettenformel erklärt übrigens auch die Bildung des Ozons aus molekularem Sauerstoff und die Anlagerung eines aktivierten Sauerstoffatoms weniger gut. Während H_2O_2 das Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ist, kann man Ozon als dessen Oxydationsprodukt auffassen. Aus den Reaktionen des Ozons wie auch aus der intensiven Absorption ist zu schließen, daß sich wenigstens ein Atom in stark ungesättigtem und unvollständig gebundenem Zustand befinden muß. Folgende Elektronenformel erklärt das Verhalten des Ozons recht gut[1]):

```
   ||    ||    |
 ═ O ═ O ═ O ═
   ||    ||    |
```

Es befindet sich danach im Ozon ein Sauerstoffatom mit unvollständigem Oktett als Träger der ungeheuren Reaktionsfähigkeit, welches leicht abgestoßen wird und das Bestreben hat, seine Achterschale aufzufüllen. Dieses Sauerstoffatom wird auch die Anlagerung von Ozon an die doppelte C=C-Bindung vermitteln. Für die Existenz des von Harries[2]) auf Grund der Bildung von „Oxozoniden" angenommenen Oxozons O_4 bestehen sonst keine Anhaltspunkte. Riesenfeld[3]) wies nach, daß Oxozon nicht existiert.

Anlagerung von Ozon an die mehrfache Bindung.

Die Harries'sche Auffassung von der Anlagerung des Ozons an die doppelte Bindung ist allgemein bekannt:

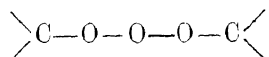
```
     O—O—O
     |       |
R—C———C—R.
     H       H
```

Als wesentlich ist die Annahme anzusehen, daß durch die Anlagerung des Ozons nur die Aufhebung der Doppelbindung

1) Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle. Braunschweig (1927), formuliert es folgendermaßen: :Ö::Ö:Ö: oder :Ö:Ö:Ö:.

2) Zeitschr. Elektrochem. 18, 128 (1912), B. 45, 936 (1912).

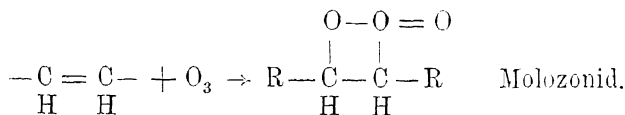
3) Riesenfeld u. Schwab, B. 55, 2088 (1922). Siehe auch Staudinger, B. 58, 1088 (1925).

wie bei jeder Addition eintritt, daß aber die Kohlenstoffkette als solche zunächst nicht verändert wird. Nun war Harries freilich die Tatsache bekannt, daß es nie gelingt, ein Ozonid zu einem Glykol zu reduzieren, wie das nach seiner Formulierung eigentlich gehen müßte. Auch zieht er eine Formel, die dies zum Ausdruck bringen soll, wohl in Erwägung[1]:

$$>C-O-O-O-C<$$

Er verwirft sie aber schließlich zugunsten der Formel mit der noch erhaltenen C—C-Bindung auf Grund einiger weniger Beobachtungen. Wenn man Mesityloxydozonid erhitzt, findet sich unter den Zersetzungsprodukten wieder teilweise Mesityloxyd[2]. Ferner soll die Fumarsäure wohl Ozon anlagern, dieses aber wieder unter Rückverwandlung in Fumarsäure abgeben. Selbst die Richtigkeit dieser Beobachtungen vorausgesetzt, ist das noch lange kein Beweis für die Harries'sche Formulierung mit den drei Äthersauerstoffatomen. Die neuen Auffassungen über die Konstitution der Ozonide klären diese anscheinenden Widersprüche ohne weiteres auf.

Auf Grund seiner Untersuchungen über die Autoxydation verschiedener organischer Verbindungen und geeigneter Interpretation der Harries'schen Befunde kam Staudinger[3] zu einer anderen und zweckmäßigeren Formulierung der Ozonide, die ihren Eigenschaften besser gerecht wird. Staudingers Vorstellung von Bildung und Konstitution der Ozonide ist folgende:

I. Anlagerung von Ozon an die Doppelbindung, wie auch von E. Erdmann[4] vermutet:

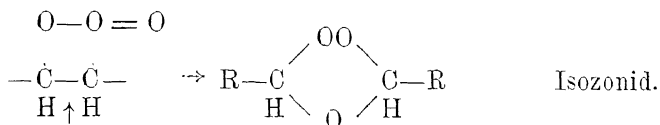
$$\underset{H}{-C}=\underset{H}{C-} + O_3 \rightarrow R-\underset{H}{\overset{O-}{\overset{|}{C}}}-\underset{H}{\overset{O=O}{\overset{|}{C}}}-R \quad \text{Molozonid.}$$

1) Ann. **374**, 288 (1910).

2) Harries u. Türk, Ann. **374**, 303, 388, 343 (1910).

3) B. 58, 1088 (1925).

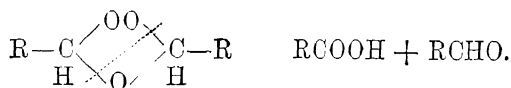
4) Journ. prakt. Chem. 85, 78 (1912).

II. Umlagerung unter Sprengung der C—C-Bindung:

$$\begin{array}{c} O—O=O \\ —\dot{C}—\dot{C}— \\ H\uparrow H \end{array} \quad \rightarrow \quad R—C\begin{array}{c} \diagup OO \diagdown \\ \\ H \diagdown O \diagup H \end{array}C—R \qquad \text{Isozonid.}$$

Das sogenannte Molozonid ist also ein labiles Anlagerungsprodukt des Ozons an die Doppelbindung, aus dem durch Umlagerung das stabile Isozonid entsteht. Es ist nun durchaus denkbar, daß bei geeignetem Bau des Moleküls die Umlagerung II zum Isozonid nicht eintritt, vielmehr das Ozon wieder abgespalten wird unter Rückbildung der Doppelbindung. So erklären sich dann auch Harries' Beobachtungen beim Mesityloxyd und der Fumarsäure, wo also anscheinend eine Rückverwandlung des Molozonids in den Ausgangskörper stattfindet. Eine ähnliche Rückverwandlung eines Peroxydes in den ungesättigten Kohlenwasserstoff kennen wir beim Rubren (S. 70).

Monomere Ozonide.

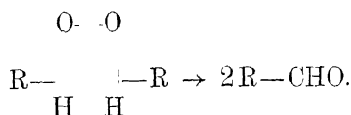
Als Beweis für seine Formel führt Staudinger die Reduktion und Spaltung der Ozonide an. Bei der Reduktion entstehen keine Glykolderivate, sondern Aldehyde bzw. Ketone. Bei der Spaltung unter Mitwirkung von Wasser entstehen dagegen Säuren und Aldehyde.

$$R—C\begin{array}{c} \diagup OO \diagdown \\ \\ H \diagdown O \diagup H \end{array}C—R \qquad RCOOH + RCHO.$$

Ein weiteres Argument für die acetalartige Formulierung ist die Tatsache der Leichtflüchtigkeit und Destillierbarkeit der Ozonide einfacher olefinischer Verbindungen, eine Eigenschaft, die Verbindungen mit drei peroxydisch aneinander gebundenen Sauerstoffatomen wohl nicht haben dürften.

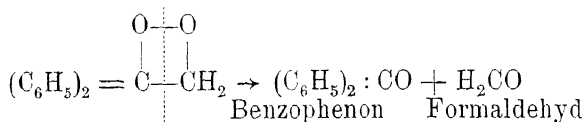
Diese Tatsachen beweisen nun die Richtigkeit der Acetalformel keineswegs ganz sicher. Ganz ähnliche Spaltungen wie die Ozonide erleiden nämlich die Äthylenperoxyde (S. 68), bei denen die C—C-Bindung noch erhalten ist.

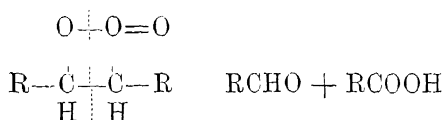
Engler, Erdmann und später auch Staudinger (a. a. O.) haben sich mit der Spaltung solcher Äthylenperoxyde befaßt.

Darnach zerfallen sie von selbst und besonders unter dem Einfluß von Wasser in zwei Moleküle Aldehyd:

$$\begin{array}{c} O\text{-}\ \text{-}O \\ R\text{—}\qquad \text{—}R \rightarrow 2R\text{—}CHO. \\ H\quad H \end{array}$$

Das Diphenyläthylenperoxyd bildet dann analog:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad O\text{—}O \\ \qquad\quad |\qquad | \\ (C_6H_5)_2 = C\text{—}CH_2 \rightarrow (C_6H_5)_2 : CO + H_2CO \end{array}$$

Benzophenon Formaldehyd

Die Analogie zum Zerfall der Ozonide ist also ersichtlich, trotzdem hier die C—C-Bindung noch erhalten sein soll[1]). Man kann sich danach gut vorstellen, daß ein Ozonid von der für Molozonid gültigen Struktur ganz analog dem Äthylenperoxyd in Aldehyd und Säure zerfällt:

$$\begin{array}{l} \quad\ O\text{—}O{=}O \\ R\text{—}C\text{—}C\text{—}R \qquad RCHO + RCOOH \\ \quad\ H\quad H \end{array}$$

Es ist also zunächst noch nicht sicher entschieden, ob für die beständigen Ozonide die Acetalformel oder die für Molozonide gegebene Formel die richtige ist.

Dimere Ozonide.

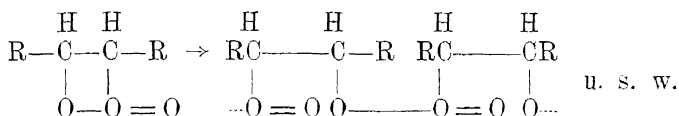
Es gibt nun noch „dimere" Ozonide, die sich von normalen analytisch sowie bei der Spaltung nicht unterscheiden. Ein solches ist z. B. bei der Ozonisierung des Butylens beobachtet worden[2]). Nur sind ihre physikalischen Eigenschaften ganz andere, auch sind sie viel beständiger und nicht so explosiv. Während die monomeren dünnflüssige, flüchtige Substanzen sind, besitzen die dimeren dickflüssige, ölige Konsistenz und einen hohen Siedepunkt. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben zunächst die doppelte Molekülgröße. In einer späteren Arbeit[3]) gibt Harries an, daß die Molekulargewichtsbestimmungen

1) Vergl. auch Staudinger, a. a. O., S. 1092.
2) Harries u. Evers, Ann. **383**, 238 (1912).
3) Ann. **410**, 1 (1915).

unzuverlässig gewesen seien infolge der Zersetzlichkeit der Körper. Das gilt aber, wie festgestellt wurde, nur für die Lösung in Eisessig, nicht jedoch in Benzol. Harries schlägt für die dimeren Ozonide eine sehr wenig wahrscheinliche Formel vor. Staudinger läßt durchblicken, daß die sogenannten dimeren vielleicht zerfallene Polymere seien.

Hochpolymere Ozonide.

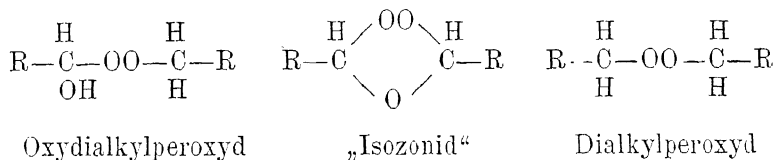
Staudinger formuliert die hochpolymeren Ozonide ähnlich wie die polymeren Äthylenperoxyde (von ihm Moloxyde genannt). Er nimmt also an, daß sie sich von den Molozoniden ableiten:

```
   H  H          H       H       H       H
R—C—C—R  →  RC———C—R  RC———CR
   |  |          |       |       |       |        u. s. w.
   O—O=O      ··O=O  O———O=O  O···
```

Eine andere Möglichkeit zur Formulierung der polymeren Ozonide wird später gegeben.

a) Nachweis der Richtigheit der Acetalformel für monomere Ozonide.

Die sogenannten „Isozonide“ sind peroxydische Halbacetale, ähnlich wie auch die Oxy-dialkylperoxyde. Da nun die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Alkylperoxyde genau bekannt sind, so war die Möglichkeit einer vergleichenden Untersuchung gegeben. Die Monooxydialkylperoxyde müssen also den „Isozoniden“ in ihren Eigenschaften recht nahe stehen:

```
  H       H            H/ OO \H           H        H
R—C—OO—C—R        R—C        C—R      R—C—OO—C—R
  OH      H             \ O /             H        H

Oxydialkylperoxyd       „Isozonid“        Dialkylperoxyd
```

In der Tabelle sind die wichtigsten Eigenschaften der Monooxydialkylperoxyde mit denen der entsprechenden Ozonide zusammengestellt:

Name	Dichte	n Na_D	Siedepunkt
Äthylenozonid	1,265 17,5°	1,4099	18° 16 mm
Butylenozonid	1,022 22°	1,3855	15° 20 mm
Oxydimethylperoxyd	1,107 15°	1,3956	40° 13 mm
α-Oxyäthylmethylperoxyd	1,029 15°	1,3926	30° 20 mm
Oxymethyläthylperoxyd	1,045 16°	1,4044	48° 13 mm
α-Oxydiäthylperoxyd	0,9902 20,7°	1,3964	50° 52 mm

Es geht daraus hervor, daß die Ozonide gut in das Gesamtschema der Peroxyde hineinpassen. Besonders auffällig ist die Ähnlichkeit der physikalischen Konstanten beim Oxyäthylmethylperoxyd und beim Butylenozonid. Äußerlich und besonders hinsichtlich ihrer Explosivität ähneln die Ozonide sehr den entsprechenden Dialkylperoxyden. So explodieren Dimethylperoxyd wie Äthylenozonid flüssig und gasförmig beim Erwärmen, durch Reibung oder Stoß sowie durch manche Reagenzien äußerst heftig. Das Butylenozonid wiederum ähnelt dem Diäthylperoxyd. Ozonide wie Dialkylperoxyde zeigen nur schwache Oxydationswirkungen. Aus all dem geht hervor, daß es sich bei Ozoniden und Alkylperoxyden um recht nahe verwandte Körper handelt.

Erfahrungen über die Gewinnung reiner Ozonide.

Zur Klärung der Frage nach der Natur der Sauerstoffbindung hat bereits Harries die Reindarstellung der Ozonide einfacher Olefine unternommen und diese refraktometrisch gemessen[1]). Die Einwirkung von Ozon auf einfache Olefine (meistens gasförmige) wurde auch von Briner (a. a. O.) in einer Reihe von Arbeiten untersucht. Da für die Konstitution der Ozonide Bestimmungen der Molekularrefraktion von besonderer Bedeutung sind, so wurde erneut die Reindarstellung dieser Verbindungen zum Zwecke der optischen Untersuchung durch-

1) Harries u. Haeffner, Ann. **374**, 330 (1910); B. **41**, 3098 (1908) (Hexylen- u. Propylenozonid). Harries u. Koetschau, B. **42**, 3305 (1909) (Äthylenozonid). Harries u. Evers, Ann. **383**, 238 (1912), Ann. **390**, 237 (1912) (Butylenozonid).

geführt. Die Hauptschwierigkeit ist es dabei, die geringsten Spuren von Feuchtigkeit auszuschließen, da diese zur teilweise eintretenden Spaltung führen. Ferner muß stark gekühlt werden, um das Verdunsten des als Lösungsmittel verwendeten Chlormethyls und der niedrig siedenden Olefine zu vermeiden. Die Bereitung wurde in der beistehend abgebildeten Apparatur vorgenommen, die es ermöglicht, die ganze Darstellung durchzuführen, ohne daß ein Öffnen nötig ist[1]).

Die Darstellung des Butylenozonids geschah in folgender Weise ähnlich der von Harries[2]) gegebenen Vorschrift.

Der sekundäre Butylalkohol wurde durch Reduktion von Methyläthylketon (etwa 100 g) mit derselben Menge Natrium bereitet. Man nimmt die Reduktion am besten in einem großen Rundkolben vor, in welchem sich etwa 200—300 ccm Wasser befinden, überschichtet dieses mit der Lösung des Ketons im gleichen Volumen Äther und trägt unter dauerndem Umschwenken (nicht etwa heftigem Rühren) und äußerer Kühlung mit Eis das Natrium in kleinen Stücken ein. (Schutzbrille!) Zunächst empfiehlt es sich, zur Verhinderung einer Entflammung des Äthers Stickstoff einzuleiten. Die Reaktion verläuft gegen ihr Ende immer milder. Dauer etwa 3—4 Stunden.

Die ätherische Schicht wird abgehoben und der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Butylalkohol fraktioniert.

Die Wasserabspaltung zur Bildung von 2,3-Butylen wird mit der gleichen Menge Phosphorpentoxyd im geräumigen Rundkolben mit Tropftrichter und Fraktionieraufsatz vorgenommen. Als Vorlage dient eine mit Eiswasser gekühlte Schlange zum Auffangen von mitgerissenem Butylalkohol. Das Butylen wird nach dem Durchleiten durch ein P_2O_5-Rohr in einer zur Ermittlung seiner Menge graduierten, mit Äther-Kohlensäure gekühlten Schlange aufgefangen. Aus dieser wird es dann in das auf -80^0 gekühlte Reaktionsgefäß destilliert.

Nun beginnt man mit dem Einleiten der 6—8 fachen Menge Chlormethyl, das, bevor es durch die mit P_2O_5 beschickten Röhren in das Reaktionsgefäß gelangt, durch eine Waschflasche mit Bromwasser und zwei solche mit Natronlauge geschickt wird. Zum Einleiten wird das kurze Rohr des Reaktionsgefäßes verwendet. Ist genügend Chlormethyl kondensiert, wird der Hahn an dem kurzen Rohr geschlossen, und das Einleiten von Ozon beginnt. Das Ozon wird äußerst sorgfältig getrocknet, vorgekühlt und mit einer Geschwindigkeit von 300—500 ccm in der Minute bei einer Konzentration von etwa 10% eingeleitet. Wie optisch nachgewiesen wurde, entsteht im Ozonisator stets etwas Salpetersäure. Um optisch reine Ozonide zu er-

1) Darstellung, Eigenschaften und Spaltung des reinen Ölsäureozonids werden im folgenden Kapitel beschrieben.

2) Ann. **383**, 180. Über Ozonisierung von 2,3-Butylen, 1,2-Butylen. Isobutylen siehe Briner, Helv. chim. act. **12**, 529 (1929).

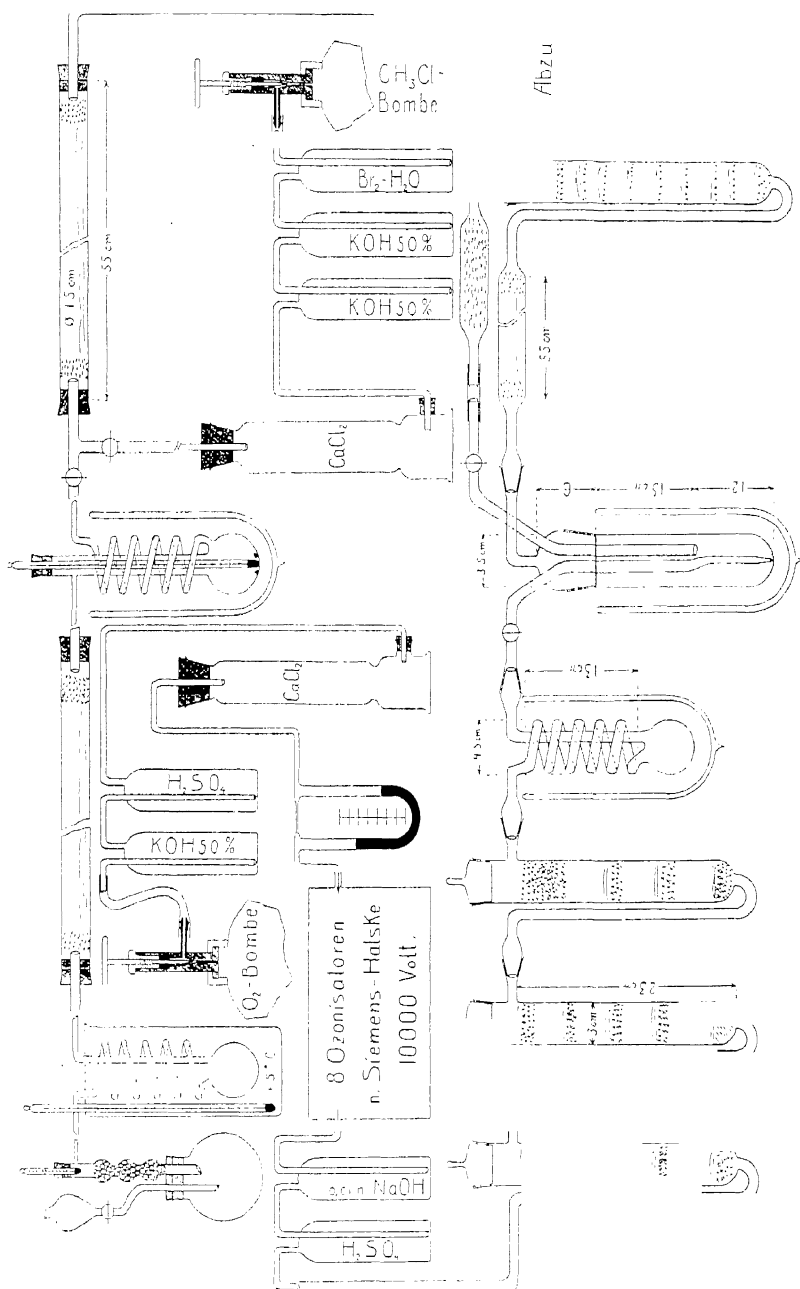
halten, muß diese Säure durch Vorschalten einer Waschflasche mit äußerst verdünnter Natronlauge abgefangen werden. Der Endpunkt ist an einer Blaufärbung der Lösung erkennbar. Es ist jedoch besser etwas vor diesem Punkt abzubrechen, da so die Bildung von Oxozoniden vermieden wird. 10 g Butylen brauchen etwa 5 Stunden zu Ozonisierung.

Man läßt nun das Chlormethyl bei Zimmertemperatur abdunsten und destilliert den hinterbleibenden Rückstand im Vakuum unter Kühlung der Vorlagen mit Kältemischung, da das Ozonid sehr flüchtig ist. Dabei ist ebenfalls auf peinlichsten Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Es hinterbleibt (beim Äthylen- und Butylenozonid) als Hauptmenge polymeres Ozonid. Das übergehende monomere Produkt wird mehrmals im Vakuum destilliert, das polymere wird einige Stunden unter Eintauchen in ein 40° warmes Wasserbad weiter evakuiert, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat.

Das monomere Butylenozonid wurde für die Untersuchung so lange fraktioniert, bis der Brechungsexponent sich nicht mehr änderte. In derselben Weise können alle Ozonide der einfachen Olefine gewonnen werden, auch Äthylenozonid, nur muß man zur Darstellung von Äthylenozonid das Äthylen durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensieren. Bei allen Arbeiten mit den einfachen Ozoniden ist es dringend nötig, sich gegen die Wirkung einer Explosion zu schützen, deren Eintritt besonders beim Äthylenozonid nie ganz ausgeschlossen ist.

Der peinliche Ausschluß von Feuchtigkeit beim Ozonisieren ist deswegen von großer Wichtigkeit, weil sonst schon Spaltungen während der Reaktion eintreten. Das Ozon wirkt auf die Spaltprodukte weiter, wodurch die Ozonide stark verunreinigt werden. Dieser Umstand sollte mehr berücksichtigt und es sollte überhaupt allgemein mehr Wert darauf gelegt werden, zunächst einmal ein ganz reines Ozonid zu erhalten. Nur so kann später eine saubere Spaltung — am besten reduktiv durch katalytische Hydrierung — durchgeführt werden, die sichere Schlüsse auf die Konstitution gestattet[1]). Der so häufig für Ozonisierungen verwandte Eisessig ist ein recht ungeeignetes Lösungsmittel, da er äußerst hygroskopisch ist, selbst spaltend wirkt und nur schwer wieder entfernt werden kann. Chlormethyl ist bisher das geeignetste Lösungsmittel zur Gewinnung reiner Ozonide und bietet zudem den Vorteil, daß es leicht zu entfernen ist. Auch Chloräthyl ist recht geeignet. Mit gut getrocknetem und mit Pottasche behandeltem Essigester wurden beim Ölsäureozonid gute Resultate erzielt. Doch wurde merkwürdigerweise manchmal während des Ozonisierens das vorgeschaltete Phosphorpentoxydrohr durch eine schwache Explosion zerstört.

1) Siehe auch die Betrachtungen über die Leistungsfähigkeit der Ozonmethode bei Harries, Ann. **410**, 1 (1915). Reduktive Spaltung: Harries u. Haarmann, B. **48**, 32 (1915). Aufarbeitung von Spaltprodukten: Harries u. Fonrobert, Ann. **406**, 206 (1914). Eingehende Angaben über Darstellung und Spaltung von Ozoniden befinden sich in Houben's „Methoden der org. Chemie“, Kapitel: Ozonide, Bd. 3, S. 406.

O₂-Bombe
KOH 50%
H₂SO₄
CaCl₂
CaCl₂
8 Ozonisatoren
n. Siemens-Halske
10000 Volt.
H₂SO₄
NaOH
KOH 50%
KOH 50%
Br₂-H₂O
CH₃Cl-
Bombe
55 cm
55 cm
Abzu

Man kann Ozon sehr gut mit P_2O_5 trocknen. Die dadurch veranlaßte geringe Zersetzung des Ozons kann man gegen den Vorteil vollständiger Trocknung wohl in Kauf nehmen. Es ist auch im allgemeinen vorteilhafter, das Ozon schnell einzuleiten als zu langsam. Konzentrationen von 5—10% dürften im allgemeinen am geeignetsten sein zur Gewinnung reiner Ozonide. Die Sorge, daß bei großen Stromgeschwindigkeiten zuviel Ozon unverbraucht weggehen könne, ist zumeist unbegründet. So wurde z. B. bei der Ozonisierung von Äthylen in Chlormethyl bei einer Stromgeschwindigkeit von etwa 300 ccm in der Minute und einer Flüssigkeitssäule von nur 10 cm das Ozon eines 10%igen Stromes vollkommen absorbiert. Gerade hierin zeigt sich die große Überlegenheit des Chlormethyls als Lösungsmittel, indem es Ozon löst, und diese Ozonlösung tritt dann mit dem Olefin in Reaktion. Zur Darstellung der einfachen monomeren Ozonide ist es nötig, schnell Ozon einzuleiten bei einer Stromgeschwindigkeit von mindestens 250 ccm in der Minute, anderenfalls entstehen fast nur polymere Ozonide.

Monomeres und dimeres Äthylenozonid.

Wie bei der Darstellung des Butylenozonids nach dem Abdestillieren des normalen monomeren Produktes ein hochsiedendes isomeres hinterbleibt, so erhält man auf dieselbe Weise ein isomeres Äthylenozonid, das anscheinend von Harries nicht beobachtet wurde.

Die Eigenschaften des normalen Ozonids des Äthylens decken sich mit den von Harries angegebenen vollständig. Das sei im Hinblick auf die Untersuchung von Briner[1]) besonders hervorgehoben, der durch Ozonisieren von gasförmigem Äthylen ein Ozonid erhielt, das ganz andere Eigenschaften hatte als das normale. Seine Eigenschaften decken sich ziemlich mit denen des bei der Herstellung des normalen Ozonids im Destillationsrückstand verbleibenden öligen, vermutlich dimeren Äthylenozonids. Auch dieses Ozonid entwickelt mit Alkali Wasserstoff, ganz im Gegensatz zum monomeren, und ist nur schwach explosiv. Es hat den Anschein, als wenn Briner auch beim Butylen[2]) dimeres Ozonid erhielt, wenigstens im Gemisch mit monomerem.

Refraktometrische Messungen.

Aus seinen refraktometrischen Daten schließt Harries auf eine ätherartige Verknüpfung der drei Sauerstoffatome. Dieser Schluß ist nicht ganz richtig.

Wie die Messungen an Alkyl- und Oxyalkylperoxyden ergeben haben, läßt sich für den Peroxydsauerstoff eine ganz bestimmte Atomrefraktion aufstellen. Ihr Betrag ist zwar je nach dem Substituenten an der OO-Gruppe

1) Helv. chim. act. 12, 154 (1929); C. 1929, I, 1798.
2) Helv. chim. act. 12, 529; C. 1929, II, 280.

etwas verschieden, doch liegen alle Werte der Atomrefraktion für Peroxydsauerstoff zwischen den äußersten Grenzen 1,87 bis 2,02. Ferner wurden auch die Oktettrefraktionen für die OO-Gruppe ausgerechnet und die Abhängigkeit ihrer Größe von der Substitution verfolgt.

Die Atomrefraktionen für verschiedenartig gebundenen Sauerstoff sind:

Carbonylsauerstoff	2,211
Peroxydsauerstoff (Dialkylperoxyde)	2,02
Äthersauerstoff	1,642
Hydroxylsauerstoff	1,525

Die Unterschiede sind so groß, daß sich entscheiden lassen muß, wie der Sauerstoff gebunden ist,

Ozonide einfacher Olefine[1]):

	Siedepkt.	Dichte	Temp.	nNa_D	$nH\alpha$	$nH\beta$	$nH\gamma$
Äthylenozonid (Harries)	18° 16 mm	1,2650	17,5°	1,4099	—	—	—
Butylenozonid (Harries) monomer	15 16° 20 mm	1,0217	22°	1,38546	—	—	—
Butylenozonid (Rieche) monomer	28° 60 mm	1,0270	19,1°	1,38438	1,38256	1,38863	1,39238
Butylenozonid (Rieche) polymer	—	1,1544	19,5°	1,44321	1,44079	1,44814	1,45243
Hexylenozonid (Harries)[2])	60° 12 mm	0,9709	18°	1,40586	1,40359	—	1,41460

In der folgenden Tabelle sind die Exaltationen (nNa_D) für Äthylen- und Butylenozonid, monomeres und dimeres, und die einfachen Oxydialkylperoxyde zusammengestellt. Bei der Berechnung von MR wurden die Atomrefraktionen für zwei bezw. drei Äthersauerstoffatome benutzt, bei den Oxydialkylperoxyden noch der Wert für ein Hydroxylsauerstoffatom.

1) Ölsäureozonid siehe S. 153.
2) Harries und Haeffner, Ann. **374**, 330 (1910).

Äthylenozonid (Harries)	Exalt. Na_D	0,34	O_2-Oktettrefr.	4,93
Dimeres (?) Äthylenozonid (Briner)	„	0,57	„	5,10
Butylenozonid (Harries)	„	0,47	„	5,03
Polymeres Butylenozonid	„	0,51	„	5,01
Monooxydimethylperoxyd	„	0,70	„	5,20
Monooxymethyläthylperoxyd	„	0,69	„	5,19
Monooxyäthylmethylperoxyd	„	0,49	„	4,99

Die als Exaltation bezeichneten Zahlen, zur Atomrefraktion zweier Äthersauerstoffatome addiert, ergeben das für die Peroxydgruppe allgemein gültige Inkrement. Daneben sind in der Tabelle auch die Oktettrefraktionen, berechnet nach Fajans und Knorr (vergl. S. 103), aufgeführt. Aus der Übereinstimmung der Werte für die Exaltation und die Oktettrefraktionen geht hervor, daß in den Ozoniden wie in den Oxyalkylperoxyden nur eine Peroxydgruppe vorhanden ist. Das dritte Sauerstoffatom ist äther- oder hydroxylartig gebunden. Daß die Werte etwas tiefer als die der Alkylperoxyde liegen, findet wohl seine Erklärung darin, daß bei den Ozoniden Ringe vorliegen, während es sich bei den Peroxyden um offene Ketten handelt. Analoge Fälle sind bekannt. Außerdem scheint das Äthylenozonid immer noch etwas Verunreinigungen zu enthalten, wahrscheinlich Formaldehyd.

Parachor des Butylenozonids.

Die Oberflächenspannung des Butylenozonids ist = 27,57 dyncm[1]) bei 19,5°. Hieraus errechnet sich ein Parachor von P' = 232,7. Auf Seite 107 war die Atomkonstante für $\frac{-OO-}{2}$ zu etwa 23 am Oxydiäthylperoxyd bestimmt worden. Unter Verwendung dieses Wertes errechnet sich für Butylenozonid P' = 222,2. Dieser Wert ist um 10,5 kleiner als der gefundene. Die Differenz entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der „Ringkonstante“ 8,5 für einen Fünfring. Hiermit ist ganz eindeutig bewiesen, daß im Butylenozonid ein Ring vorliegen muß. Dieser Forderung wird aber die Acetalformel am besten gerecht.

1) Bestimmt mit dem „Präzisionskapillarimeter nach Dr. Cassel“.

Die Ultraviolettabsorption der monomolekularen Ozonide.

In Figur XI sind die Absorptionskurven von Dimethylperoxyd, Monooxydimethylperoxyd, monomerem Äthylenozonid und Butylenozonid nebeneinander gestellt. Man sieht, daß die Form und Neigung der Kurve bei allen Verbindungen die gleiche ist. Die Absorption rückt vom Dimethylperoxyd über seine Oxyverbindung nach längeren Wellen hin. Die Kurven zeigen aber auch, daß es sich um Körper gleichartiger Konstitution handeln muß. Wir haben hier die charakteristische Absorption des Peroxydchromophors, wie er auch im Hydroperoxyd und den Alkylperoxyden vorliegt, und wie er mit E. Lederle optisch untersucht worden ist[1]). In allen bisher untersuchten Peroxyden ist zweifellos der gleiche Chromophor vorhanden. Die Verschiebungen sind als Deformations- und Substitutionseffekte anzusehen, verursacht durch verschiedene Alkyle oder durch Ringbildung, und liegen in der Größenordnung der an den Alkylperoxyden und auch bei den Aldehyden und Ketonen beobachteten Erscheinungen. Diese brauchen hier nicht mehr erörtert zu werden, da dies schon früher geschehen ist. Die Banden der Ozonide sind infolge der Bildung des 5-Ringes zum Rot verschoben. Scheibe und seine Mitarbeiter[1]) beobachteten zwischen der Absorption des Dimethylbutadiens und

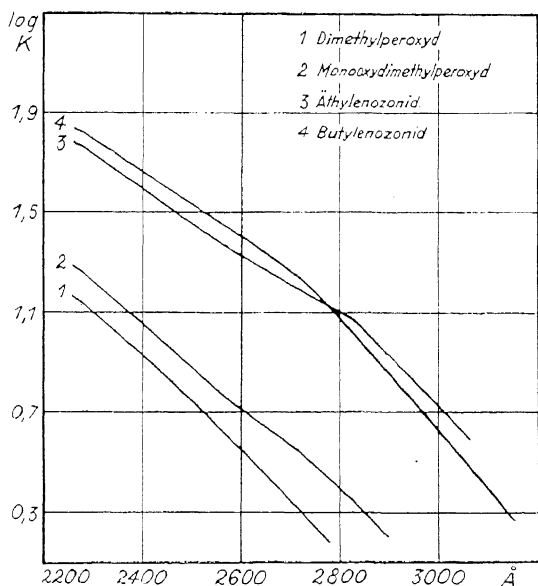
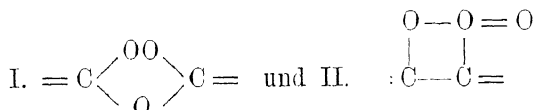



Fig. XI.

1) B. 62, 2573 (1929) (siehe auch Kap. 2).

des Cyklopentadiens einen ganz ähnlichen Unterschied. Die Bande des Cyklopentadiens war infolge Ringschlusses auch hier stark nach Rot verschoben.

Wenn auch bisher alles für Formel I spricht, so ist noch nicht ganz sicher zwischen den beiden Formeln

```
                                         O — O = O
          OO                             |   |
I.  = C<      >C =    und II.            C — C =
          O
```

entschieden. Es ist denkbar, daß auch II eine ähnliche Absorptionsbande wie die Peroxyde liefert. Man kennt ja die Absorption einer solchen Gruppierung II noch nicht. Allerdings müßten dann die Werte der Molrefraktion und des Parachors von II doch von denen der Peroxyde stark verschieden sein. Zur Formulierung I ist das auf S. 97 gesagte zu wiederholen, wonach die Formulierung mit vierwertigem Sauerstoff nicht korrekt ist. Echter vierwertiger Sauerstoff dürfte bei Ozoniden nicht zu finden sein. Formel II soll also lediglich sagen, daß ein cyklisches Peroxyd (4-Ring) vorliegt, das in irgendeiner Weise etwa wie die Oxozonide[2]) noch ein Atom Sauerstoff aufgenommen hat.

Die Anlagerung von Ozon an die mehrfache Bindung und die zunächst entstehenden „Molozonide" sind durch Elektronenformeln wesentlich anschaulicher auszudrücken:

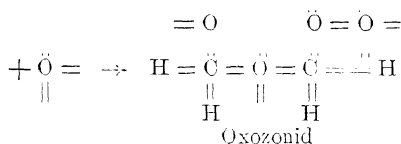
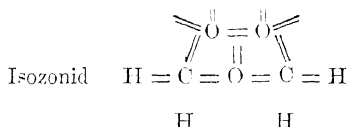
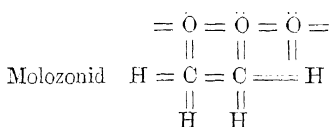
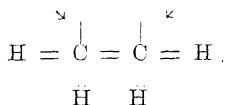
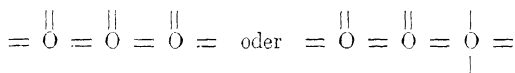
```
  ||    ||    ||               ||    ||    |
= O  =  O  =  O =     oder  =  O  =  O  =  O =
                                           |

              ↘   |     |   ↙
           H  =   C  =  C  =  H .

                  H     H
```

```
           = O = O = O =                                =O = O=
             ||  ||  ||                                //  ||  \\
Molozonid H = C = C ══ H                Isozonid  H = C = O = C = H
              ||  ||
              H   H                                   H         H
```

```
                    = O          O = O =

   + O =   →    H = C = O = C ══ H
     ||             ||  ||  ||
                    H       H
                      Oxozonid
```

1) B. 59, 1321 (1926).

2) Harries und Evers, Ann. 383, 238 (1912).

Diese Frage, ob I oder II vorliegt, kann aber auf Grund einer Bestimmung des aktiven Sauerstoffs entschieden werden. Bei Titrationen mit HJ sowie Titantrichlorid wurden bei verschiedenen Ozoniden meist nur 50% des Sauerstoffs, welcher sich für eine Peroxydbrücke berechnet, gefunden, genau wie bei Oxydialkylperoxyden. Ein Körper von der Formulierung II sollte aber das eine labil gebundene Sauerstoffatom spielend an das Reduktionsmittel abgeben. Es ist also höchstens ein aktives Sauerstoffatom in den Ozoniden vorhanden.

Die acetalartige Formel I ist damit auf Grund der refraktometrischen Untersuchung, des Parachorwertes, der Ultraviolettabsorption wie der allgemeinen chemischen Eigenschaften, welche die Ähnlichkeit mit den Alkylperoxyden bestätigt haben, sicher bewiesen.

b) Die Konstitution der mehrfach-molekularen Ozonide.

Bei der Darstellung der normalen einfachen Ozonide, z. B. des Butylenozonids, hinterbleiben im Destillationsrückstand von den Monomeren dickflüssige Öle, die viel beständiger und weniger explosiv sind[1]). Sie stellen meistens die Hauptmenge des Ozonisierungsproduktes dar. Ihre Menge ist um so größer, je länger die Ozonisierung dauerte. Diese Öle sieden sehr hoch und haben einen schwachen, aber penetranten Geruch. Die Analyse ergibt, daß diese Verbindungen den monomeren Ozoniden isomer sind. Das isomere Butylenozonid wurde näher untersucht. Dieses Butylenozonid ist so zähflüssig, daß es nur durch Saugen mit der Wasserstrahlpumpe in eine Pipette gebracht und daraus durch Drücken mit einer CO_2-Bombe in ein Pyknometer überführt werden kann. Es ist leicht löslich in Alkohol, wo es auf Wasserzusatz wieder ausfällt. Schwer löslich ist es in kaltem Petroläther, in heißem etwas besser löslich, scheidet sich beim Erkalten ölig wieder aus. In Benzol ist es mäßig löslich. Beim Erwärmen mit etwa 4%iger NaOH geht etwas mehr als die Hälfte in Essigsäure über.

Das Ozonid ist von einer überraschenden Beständigkeit. Es kann mit Lösungsmitteln wie Äther oder Benzol eine

1) Harries und Evers, Ann. 283, 238 (1912).

Stunde rückfließend gekocht werden, ohne daß es sich verändert. Beim starken Erhitzen verpufft es, doch ist es nicht besonders explosiv. Nur bei der Elementaranalyse ist große Vorsicht am Platze, hier ereigneten sich bei etwas zu raschem Erhitzen sehr heftige Explosionen.

Molekularrefraktion.

Die Werte für Dichte und Brechungsindex wurden bereits S. 141 gegeben. Es errechnet sich daraus MR $Na_D = 47{,}814$, ber. unter Verwendung der Atomrefraktionen für Äthersauerstoffatome zu 46,802; die Exaltation beträgt also 1,012 für zwei Peroxydgruppen (unter Zugrundelegung der Formel $(C_4H_8O_3)_2$).

Dieser Wert deckt sich mit dem für Alkylperoxyde und monomere Ozonide gefundenen, woraus hervorgeht, daß diese Verbindungen in ihrem Bau recht ähnlich sein müssen.

Parachor des isomeren Butylenozonids.

Trotzdem das Ozonid äußerst zähflüssig ist, ließ sich eine Bestimmung der Oberflächenspannung im Kapillarimeter durchführen. Aus der Oberflächenspannung von 36,08 dynem bei 19,5° berechnet sich ein Parachor von $P' = 441{,}8$. Setzt man zur Berechnung von P' aus den Atomkonstanten den Wert für $\frac{-OO-}{2} = 23$ ein, so ergibt sich: $P' = 444{,}4$.

Berechneter und gefundener Wert stimmen einigermaßen überein. Im Gegensatz zu den monomeren Ozoniden erübrigt sich hier die Einführung einer Ringkonstanten. Es liegt also entweder kein oder ein ziemlich großer Ring vor; denn bei großen Ringen wird die Ringkonstante so klein, daß sie in den Fehlerbereich fällt.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Von Harries stammt eine Molekulargewichtsbestimmung seines „dimeren" Butylenozonids in Eisessig. Fast alle Molekulargewichtsbestimmungen von Ozoniden in Eisessig sind ungenau, da sich die Ozonide schnell darin spalten. Das Molekulargewicht wird stets zu klein gefunden und nimmt bei längerer Dauer des Versuches ziemlich schnell ab. Es wurden darum Bestimmungen in Benzol und Dioxan vorgenommen. Aus noch nicht ganz erklärbaren Gründen ist es schwer, übereinstimmende Werte zu erhalten. Erst muß noch eine weitere große Zahl von Bestimmungen in den verschiedensten Lösungsmitteln vorgenommen werden, ehe ganz sichere Aussagen über die Molekülgröße gemacht werden können.

Die bisher erhaltenen Werte bewegen sich zwischen 300 und 650 je nach der Konzentration und der Natur des Lösungsmittels; für dimeres Butylenozonid berechnet sich 208,2. Es liegt also anscheinend starke Assoziation vor. Für eine sichere Extrapolation reichen die Werte jedoch noch nicht aus. Mindestens ist die doppelte Molekülgröße anzunehmen, die man in Eisessig bei niedrigen Konzentrationen auch stets findet. Es kann aber auch ein drei- bis fünffaches Molekül in Frage kommen.

Ebullioskopische Bestimmungen geben in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschiedene Molekulargewichte und zwar viel höhere. Diese schon beim Acetonperoxyd erwähnte Erscheinung ist sicher eine Folge der Flüchtigkeit des Ozonids mit siedenden organischen Lösungsmitteln.

Ultraviolettabsorption.

In Fig. XII ist die Absorptionskurve des dimeren Butylenozonids neben der des Diäthylperoxyds, trimolekularen Acetonperoxyds und monomeren Butylenozonids dar-

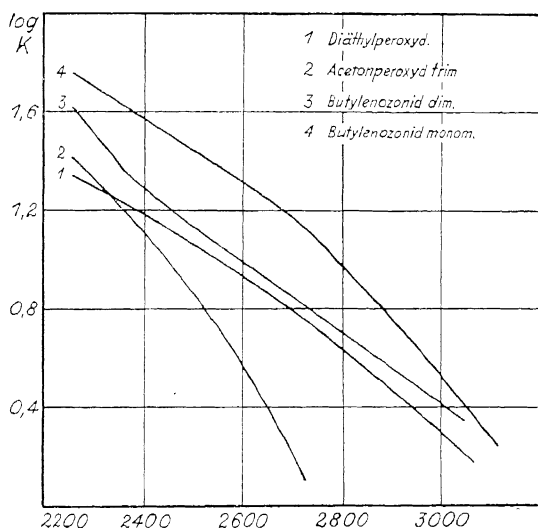
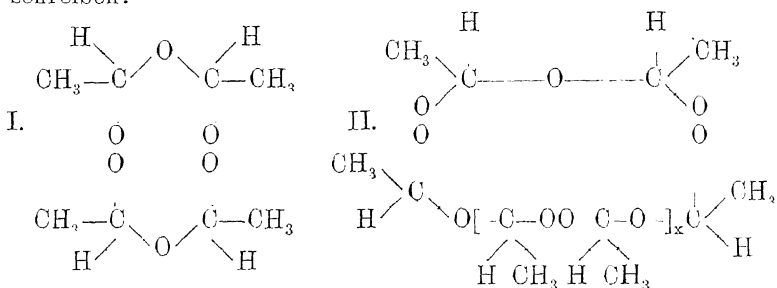



Fig. XII.

gestellt. Die Absorption des dimeren Ozonids ist der des Diäthylperoxyds sehr ähnlich und unterscheidet sich von der des monomeren Ozonids durch eine deutliche Verschiebung

zum Ultraviolett. Der gleiche Effekt tritt, wie schon erwähnt, auch sonst beim Übergang vom Ring zur offenen Kette ein. Auch Ringerweiterung äußert sich in derselben Weise, wie aus der Absorption des dimolekularen und trimolekularen Acetonperoxyds zu ersehen ist (Seite 84 dimolekulares: 6-Ring, trimolekulares: 9-Ring).

Auf Grund der Ultraviolettabsorption, Molekularrefraktion, der sonstigen Eigenschaften und der Analogie zum trimolekularen Acetonperoxyd ist dem polymeren Butylenozonid unter Annahme der doppelten Molekülgröße folgende Formel (I) zuzuschreiben:

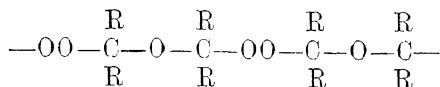
```
                                                     H              H
      H       O       H                     CH3                     |   CH3
        \   /   \   /                           \                   | /
  CH3—C           C—CH3                          >C———O————C<
                                               O /                   \ O
I.      O         O                     II.    O                       O
        O         O                     CH3
                                            \
  CH3—C           C—CH3                      >C       
      /   \   /   \                         /    \                            |  CH3
    H       O       H                     H        O[—C—OO   C—O—]x C<
                                                      / \      / \           \ H
                                                     H  CH3   H  CH3
```

Falls die trimolekulare Form vorliegen sollte, wäre die Formel lediglich um eine Ozonidgruppe zu erweitern, sodaß ein 15-Ring entstünde (II), bei der tetramolekularen Form müßte dementsprechend ein 20-Ring vorliegen usw. Bei der Absorption der Monooxydialkylperoxyde wurde bereits gezeigt, daß die Einführung einer α-Hydroxylgruppe in die Dialkylperoxyde nur wenig ausmacht. Darum ist es auch hier zu erwarten, daß man ungefähr die Absorptionskurve des Diäthyl- oder Oxydiäthylperoxyds erhält.

Die gegebene Formulierung dürfte auch für andere dimere Ozonide, z. B. das schon erwähnte Äthylenozonid, gültig sein. Es handelt sich hier im Gegensatz zum monomeren um große, ziemlich spannungslose Ringe, dem Acetonperoxyd vergleichbar. Es ist klar, daß diese Körper in allen ihren Reaktionen, wie etwa in Spaltung und Reduktion, sich ganz wie monomere Ozonide verhalten müssen.

Hochpolymere Ozonide.

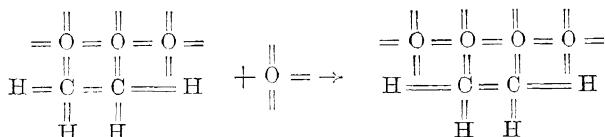
Schließlich soll noch eine Formulierung für die hochpolymeren Ozonide vorgeschlagen werden, die aber vorläufig nur eine Hypothese darstellt. Die den polymeren Ozoniden von

Staudinger beigelegte Formel wurde bereits S. 135 gegeben. Folgende Konstitution halte ich jedoch für wahrscheinlicher:

$$-OO-\underset{R}{\overset{R}{C}}-O-\underset{R}{\overset{R}{C}}-OO-\underset{R}{\overset{R}{C}}-O-\underset{R}{\overset{R}{C}}-$$

Es liegt also eine lange Kette vor, bei der Äthersauerstoff mit Peroxydgruppe alterniert. Einmal müßten sich die Endvalenzen absättigen, und es würden demnach riesige Ringe entstehen. Damit wären offenbar die hochpolymeren Ozonide den mehrfach-molekularen sehr ähnlich. Auch hier könnte eine Bestimmung des reduzierbaren Sauerstoffs und Aufnahme der Ultraviolettabsorption Klarheit schaffen.

Oxozonide.

Wenn auch die Existenz eines Oxozons O_4 sehr unwahrscheinlich ist, so kann an der Bildung von Oxozoniden unter bestimmten Bedingungen keinesfalls gezweifelt werden. Ihre Entstehung ist dabei wohl in erster Linie eine Frage der Ozonkonzentration. Bei den meisten seiner Ozonisierungsversuche beobachtete Harries die Entstehung von solchen Oxozoniden. Die Analysen ergaben meist eindeutig die Anlagerung von vier Sauerstoffatomen. In ihren Eigenschaften unterscheiden sich Oxozonide von den Ozoniden nur wenig, nur ihr Oxydationswert ist entsprechend höher, und sie sind etwas zersetzlicher. Im Falle des Propylenozonids[1]) ist aber das Oxozonid verhältnismäßig beständig, während das normale Ozonid so labil ist, daß es häufig nach seiner Isolierung ohne besonderen Anlaß explodiert. Aus der Beobachtung von Harries und Evers (a. a. O.), daß „dimeres“ Butylenozonid bei weiterer Behandlung mit Ozon in das „dimere“ Butylenoxozonid übergeht, und aus dem ganzen Verhalten der Oxozonide ist zu schließen, daß sie sich von den „Isozoniden“ ableiten[2]). Ihre Bildung kann so vor sich gehen, daß an das Isozonid bei hohen Ozonkonzentrationen ein weiteres aktives Sauerstoffatom des Ozons angelagert wird. Es besteht aber auch durchaus die Möglichkeit, daß ein primär entstehendes Molozonid zur Anlagerung dieses „überschüssigen“ Sauerstoffatoms wesentlich eher geneigt ist als das stabile Isozonid:

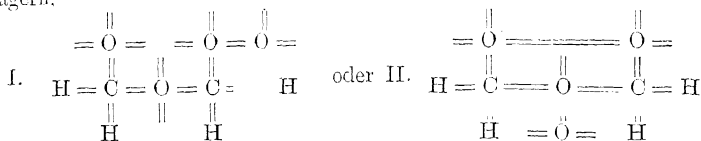
$$\begin{array}{ccccccc} & \| & & \| & & \| & \\ = & O & = & O & = & O & = \\ & \| & & \| & & \| & \\ H = & C & = & C & = & = & H \\ & \| & & \| & & & \\ & H & & H & & & \end{array} \quad + \begin{array}{c} \| \\ O \\ \| \end{array} = \rightarrow \quad \begin{array}{ccccccccc} & \| & & \| & & \| & & \| & \\ = & O & = & O & = & O & = & O & = \\ & \| & & \| & & \| & & \| & \\ H & = & = & C & = & C & = & = & H \\ & & & \| & & \| & & & \\ & & & H & & H & & & \end{array}$$

Doch kann deshalb auf eine ähnliche Struktur der Oxozonide selbst noch nicht geschlossen werden. Diese Form des „Moloxozonids“ ist wohl nicht

---

1) Harries u. Häffner, Ann. **374**, 330 (1910).

2) Staudinger ist der Ansicht, daß sie sich von den Molozoniden ableiten. B. 58, 1093 (1925).

beständig und wird sich in „Ox-isozonide“[1], also in stabile Oxozonide umlagern.

```
         ||        ||   ||                          ||                ||
       = O =     = O  = O =                       = O ============== O =
I.       ||   ||   ||         H   oder II.          ||       ||       ||
     H = C  = O  = C =                        H =   C ====== O ====== C = H
         ||   ||   ||                                ||                ||
         H         H                                 H      = O =      H
```

welche im Prinzip genau so aus fertigen Isozoniden entstehen könnten. Dabei ist noch nicht bewiesen, ob der überschüssige Sauerstoff am Peroxyd- (I) oder am Äthersauerstoff (II) haftet. Beides ist durchaus denkbar. Nach der Ansicht von Harries können auch andere Sauerstoffatome, z. B. der Carboxylsauerstoff im Ölsäureozonid, ein aktiviertes Sauerstoffatom anlagern[2]. Solche Verbindungen nennt er Ozonidperoxyde. Die so angelagerten Sauerstoffatome werden im allgemeinen leicht wieder abgegeben.

Diese Erörterungen über die Oxozonide entbehren vorläufig noch der exakten experimentellen Grundlage. Sie sind aber trotzdem angebracht, da bei den Oxozoniden der augenfälligste jener häufig diskutierten Fälle vorzuliegen scheint, wo ein aktives Sauerstoffatom mit unvollständigem Oktett in dem Bestreben, die Achterschale aufzufüllen, sich in einer Weise anlagert, für welche die ältere Valenzlehre keine rechte Erklärungsmöglichkeit gibt, die jedoch unter Verwendung der Elektronenformeln ganz gut bildlich zum Ausdruck gebracht werden kann[3].

D. Die Spaltung der Ozonide[4].

Die Ozonide zerfallen bekanntlich teilweise sehr leicht, besonders unter dem Einfluß von Wasser. Auch die Spaltung in Eisessig dürfte unter Mitwirkung des Wassers zustande kommen, das sich immer in genügender Menge im Eisessig findet. Diese Spaltung ist in der organischen Chemie in weitgehendem Maße zu Konstitutionsermittlungen angewendet worden.

Es kann hier natürlich nicht auf die zahlreichen Spaltungen von Ozoniden im einzelnen eingegangen werden. Da der Verlauf der Spaltung auch bei den verschiedensten Körpern im Prinzip der gleiche ist, so genügt es, ihn an wenigen geeigneten Beispielen zu erörtern.

---

1) Nicht zu verwechseln mit Staudingers (a. a. O.) „Isoxozoniden“.

2) Harries u. Thieme, Ann. **343**, 354 (1905), u. Franck, Ann. **374**, 356 (1910).

3) Eine optische und chemische Untersuchung der Oxozonide hat der Verfasser in Angriff genommen.

4) A. Rieche u. H. Sauthoff, Sitzungsber. der physik.-med. Soz. Erlangen, Bd. **61**, 381 (1929/30).

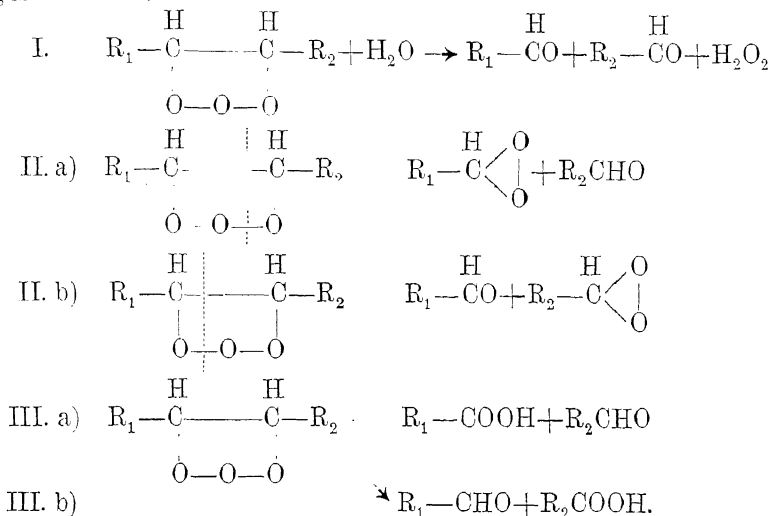
Die Produkte der Spaltung sind Säuren und Aldehyde bezw. Ketone, manchmal auch Peroxyde. Die Harries'sche Auffassung dieser Spaltung ist allgemein bekannt. Er unterscheidet mehrere Reaktionsmöglichkeiten, die hier schematisch dargestellt sind:

$$\text{I.}\quad R_1-\overset{H}{C}\text{———}\overset{H}{C}-R_2+H_2O \rightarrow R_1-\overset{H}{C}O+R_2-\overset{H}{C}O+H_2O_2$$
$$O—O—O$$

$$\text{II. a)}\quad R_1-\overset{H}{C}\text{-}\quad\vdots\quad-\overset{H}{C}-R_2 \qquad R_1-\overset{H}{C}\langle{}^{O}_{O}\rangle+R_2CHO$$
$$O - O \vdots O$$

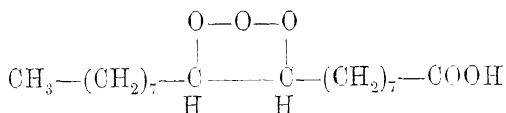
$$\text{II. b)}\quad R_1-\overset{H}{C}\vdots\text{———}\overset{H}{C}-R_2 \qquad R_1-\overset{H}{C}O+R_2-\overset{H}{C}\langle{}^{O}_{O}\rangle$$
$$O\vdots O—O$$

$$\text{III. a)}\quad R_1-\overset{H}{C}\text{———}\overset{H}{C}-R_2 \qquad R_1-COOH+R_2CHO$$
$$O—O—O$$

$$\text{III. b)}\qquad\qquad \searrow R_1-CHO+R_2COOH.$$

Es wurde festgestellt, daß alle Reaktionen nebeneinander verlaufen, wobei Reaktion III Hauptreaktion ist. II führt zur Bildung von Peroxyden, die Harries „Aldehydperoxyde“ nennt, und die den aus Aldehyden mit Ozon erhaltenen Peroxyden (S. 77) isomer sein sollten.

Bei Ozoniden mit endständiger Dialkyläthylengruppe: $R_2=C=\underset{H}{C}-$ werden neben „Aldehydperoxyden“ auch Ketonperoxyde gebildet. Am eingehendsten haben Harries und seine Mitarbeiter das Ölsäureozonid[1]) und seine Spaltung untersucht. Es war dies der segensreiche Ausfluß einer Polemik mit Molinari. Harries hat als Produkte der Spaltung alle Körper isoliert, die sein Spaltschema verlangt:

Ölsäureozonid nach Harries:

$$CH_3-(CH_2)_7-\underset{H}{C}\text{———}\underset{H}{C}-(CH_2)_7-COOH \quad (\text{C—O—O—O—C})$$

1) B. **39**, 2844 (1906), 3728. 3732; B. **42**, 446 (1909); Ann. **374**, 366 (1910).

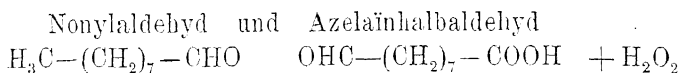
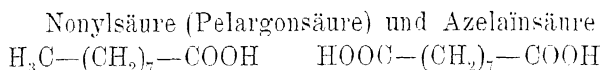
Jede Hälfte des Moleküls konnte den ihr entsprechenden Aldehyd, die Säure und das Peroxyd geben. Wenn beide Hälften Aldehyd lieferten, mußte noch H_2O_2 nebenher entstehen. An Aldehyden wurden isoliert:

Nonylaldehyd und Azelaïnhalbaldehyd

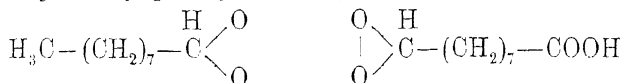
$$H_3C-(CH_2)_7-CHO \qquad OHC-(CH_2)_7-COOH \quad + H_2O_2$$

an Säuren:

Nonylsäure (Pelargonsäure) und Azelaïnsäure

$$H_3C-(CH_2)_7-COOH \qquad HOOC-(CH_2)_7-COOH$$

an Peroxyden:

„Nonylaldehydperoxyd" und „Azelaïnhalbaldehydperoxyd"

$$H_3C-(CH_2)_7-C\overset{H}{<}{}^{O}_{O} \qquad {}^{O}_{O}\!\overset{H}{>}C-(CH_2)_7-COOH$$

Dies sind also, kurz wiedergegeben, die bisher üblichen Anschauungen über die Spaltung der Ozonide. Aus verschiedenen Gründen ist jedoch der Spaltmechanismus, wie er bisher allgemein formuliert wurde, unwahrscheinlich:

1. Die unzweifelhafte Rolle des Wassers wird bei der Spaltung nicht entsprechend berücksichtigt. Es sprach alles dafür, daß es sich um hydrolytische Prozesse handelte.

2. Es wird die Annahme gemacht, daß z. B. bei der Hauptreaktion (Säure- und Aldehydbildung) die Peroxydbrücke auseinanderreißt; dies widerspricht aber den Erfahrungen bei den Alkylperoxyden.

3. In die von Harries für die Aldehydperoxyde angenommene Konstitution waren Zweifel zu setzen. Diese Peroxyde besitzen große Beständigkeit, eine Eigenschaft, die bei einer Struktur $R-C\overset{H}{<}{}^{O}_{O}$ nicht zu erwarten ist.

Als geeignetes Objekt für die Untersuchung der Ozonidspaltung wurde wieder das leicht zugängliche Ölsäureozonid gewählt. Die Harries'schen Versuche wurden einer Nachprüfung unterzogen. Es sei hier erwähnt, daß es nicht immer gleich gelingt, die Harries'schen Ergebnisse bei der Ozonisierung, noch weniger aber bei der Spaltung und Isolierung der Spaltkörper zu reproduzieren. Harries hatte eine große Erfahrung in diesen Dingen, und ihm mag vieles als Selbstverständlichkeit

erschienen sein, was genauester Niederlegung in seinen Veröffentlichungen wert gewesen wäre. Es sind sehr viele Faktoren, welche die Ozonisierung und den Ozonabbau beeinflussen, wie Ozonstromgeschwindigkeit, Ozonkonzentration, Natur des Lösungsmittels, Konzentration des Substrates, Temperatur, Wassergehalt des Lösungsmittels und anderes. Bei den Spaltungen ist ferner die Dauer der Reaktion sowie die angewandte Wassermenge oder die Natur sonstiger Lösungsmittel auf das Resultat von Einfluß. Man kann nur bei strengster Innehaltung der Bedingungen mit gleichmäßigen Ergebnissen rechnen. Gerade bei der Spaltung des Ölsäureozonids ist die Natur der entstehenden Produkte besonders stark abhängig von den Spaltungsbedingungen. Deshalb wurden viele Spaltversuche gemacht, um Wege zu finden, auf denen man mit Sicherheit zu den sogenannten Aldehydperoxyden gelangen konnte.

Ölsäureozonid.

Vor allem war es nötig, reines Ölsäureozonid herzustellen. Man gewinnt dies am besten durch Ozonisierung in absolut trockenem, säurefreiem Essigester, welcher sich besonders leicht beim längeren Behandeln im Hochvakuum vollständig wieder entfernen läßt, ohne daß er auch bei längerer Einwirkung Spaltung des Ozonids verursacht. Das so erhaltene Ölsäureozonid ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von Honigkonsistenz, die fast geruchlos ist. Es ist sehr hygroskopisch und trübt sich an der Luft durch Wasseraufnahme und oberflächliche Spaltung. Bei absolutem Feuchtigkeitsausschluß ist es aber einige Zeit unverändert haltbar.

$$\text{Dichte}\ \frac{19{,}6}{4} = 1{,}0224.$$

	$H\alpha$	Na_D	$H\beta$	$H\gamma$
n:	1,4651	1,4676	1,4753	1,4782

MR Na_D: gef. 89,75; ber. 89,58. Exaltation: 0,17.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in 99—100%igem Eisessig kryoskopisch vorgenommen: M gef. = 345; ber. 330,4.

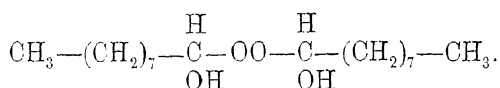
Das Molekulargewicht wurde nach einigem Stehen immer kleiner und war nach etwa 16 Stunden auf die Hälfte gesunken. In Eisessig tritt also beim Ölsäureozonid rasch Spaltung ein.

Bei der Spaltung des reinen Ölsäureozonids mit Wasser und auch Eisessig ist stets Gasentwicklung zu beobachten. Aus 30 g Ozonid konnten über Kalilauge etwa 200 ccm Gas aufgefangen werden. Die Gasanalyse ergab, daß Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gebildet werden. Aus dem Mengenverhältnis konnte auf einen bestimmten Reaktionsmechanismus, der zur Entstehung dieser Gase führt, noch nicht ge-

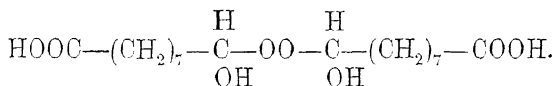
schlossen werden. Jedenfalls findet bei der hydrolytischen Spaltung von manchen Ozoniden[1]) auch gleichzeitig ein Abbau der Kohlenstoffkette statt.

Bei den sogenannten „Aldehydperoxyden" wurden nun die Hebel angesetzt und festgestellt, daß ihnen eine ganz andere Struktur beizumessen ist, als bisher angenommen wurde:

Die Peroxyde besitzen das doppelte Molekulargewicht. Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ergibt sich nur die Hälfte des für Harries' Formel errechneten. Die Analysen ergaben, daß ein Wasserstoffatom mehr für ein Molekül Nonylaldehyd bezw. Azelaïnhalbaldehyd vorhanden ist, als Harries annimmt. Außerdem wird das „Nonylaldehydperoxyd" nicht, wie Harries und Franck angeben[2]), durch Alkalien in Säure umgelagert, sondern es findet eine Spaltung eines Moleküls in ein Molekül H_2O_2 und zwei Moleküle Aldehyd statt. Auf Grund dieser Tatsachen ist dem Nonylaldehydperoxyd die folgende Formel zu erteilen:

$$CH_3—(CH_2)_7—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}—OO—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}—(CH_2)_7—CH_3.$$

Es ist also ein peroxydisches Halbacetal des Nonylaldehyds und als Di-oxynonylperoxyd zu bezeichnen. Es ist vollständig identisch mit dem Peroxyd, das aus Nonylaldehyd und Hydroperoxyd (S. 60) gewonnen wird.

Dem Azelaïnhalbaldehydperoxyd ist ebenfalls die entsprechende Formel zu geben:

$$HOOC—(CH_2)_7—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}—OO—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}—(CH_2)_7—COOH.$$

Diese Verbindung zu synthetisieren gelang bisher auf keine Weise. Es wurde auf den denkbar verschiedensten Wegen versucht, an Hydroperoxyd Azelaïnhalbaldehyd anzulagern, alle Versuche schlugen jedoch fehl. Dieser Befund ist deswegen wichtig, weil damit bewiesen ist, daß Azelaïnhalbaldehydperoxyd nur als Zwischenprodukt bei der Spaltung des Ölsäureozonids, nicht jedoch sekundär aus dem Aldehyd und Hydroperoxyd entstehen kann.

1) Auch von Harries wurde z. B. bei der Spaltung des Kautschukozonids die Entstehung gasförmiger Produkte beobachtet.

2) Ann. 374, 356 (1910).

Um zu einer befriedigenden Vorstellung von den hier mitspielenden Spaltungen und Umsetzungen zu gelangen, wurden nun die verschiedensten Modellversuche vorgenommen, und schließlich auf Grund dieser Versuche ein neues Schema für die Spaltung der Ozonide aufgestellt, das ziemlich allen Tatsachen gerecht wird. Dieses sei zunächst angegeben und erläutert, ehe die Versuche besprochen werden, die es stützen.

I. $R_1-\overset{H}{C}\langle{}^{OO}_{O}\rangle\overset{H}{C}-R_2 + H_2O$

$\downarrow$

$R_1-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-R_2$

IIIa: $R_1-COOH + H_2O \leftarrow$ IVa: $R_1-CHO + H_2O_2 \leftarrow R_1-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OOH$ (IIa)

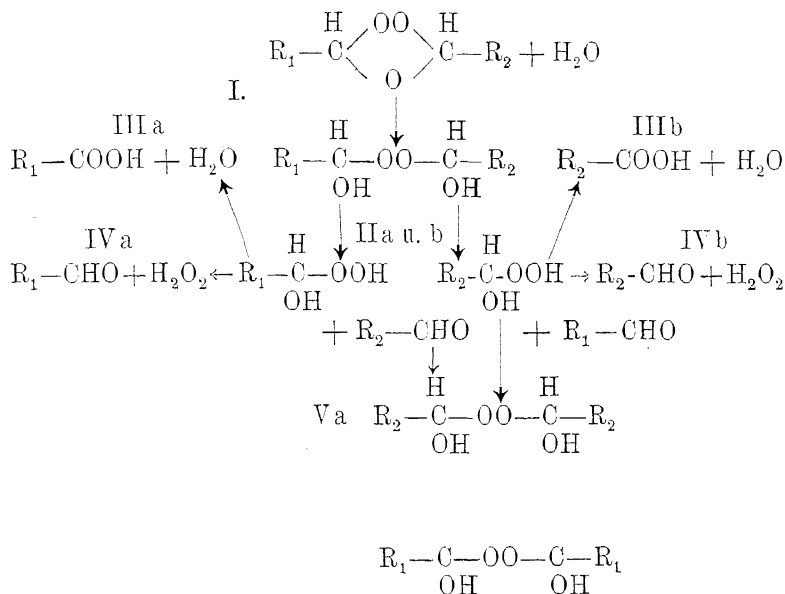
IIIb: $R_2-COOH + H_2O \leftarrow$ IVb: $R_2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OOH \rightarrow R_2-CHO + H_2O_2$ (IIb)

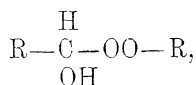
(IIa u. b)

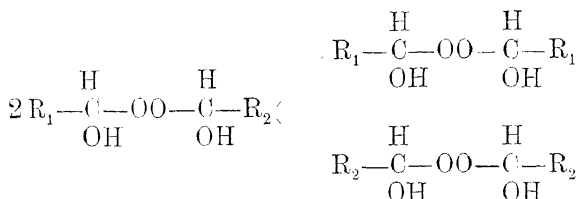
$R_1-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OOH + R_2-CHO \quad | \quad R_2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OOH + R_1-CHO$

$\downarrow \qquad \downarrow$

Va $R_2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-R_2$

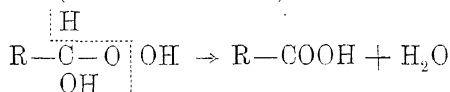
$$R_1-\underset{OH}{C}-OO-\underset{OH}{C}-R_1$$

Es ist bestimmt anzunehmen, daß der *hydrolytische Angriff zunächst* an der *Ätherbrücke* erfolgt; denn die peroxydische Halbacetalbindung ist viel *fester* als die gewöhnliche Halbacetalbindung. Peroxydische Halbacetale sind ja die Oxydialkylperoxyde

$$R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OO-R,$$

die im Gegensatz zu gewöhnlichen Halbacetalen unzersetzt destillierbar und gegen Wasser beständig sind. Es wird also *zunächst* nach I intermediär *unsymmetrisches Di-oxyalkylperoxyd* entstehen. Unsymmetrische Di-oxyalkylperoxyde sind aber nicht beständig, sie lagern sich in symmetrische um:

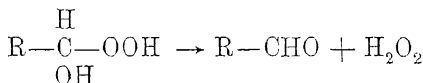
$$2\,R_1-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OO-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-R_2 \left\langle \begin{array}{l} R_1-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OO-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-R_1 \\ R_2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OO-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-R_2 \end{array} \right.$$

Wie in dem Kapitel über Monooxyalkylhydroperoxyde erörtert wurde (S. 39), bilden diese mit Aldehyden nicht etwa gemischte Di-oxyalkylperoxyde, sondern nach der obigen Reaktion zwei Moleküle symmetrisches Di-oxyalkylperoxyd.

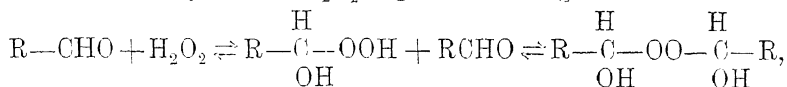
Wenn aber diese Umlagerung eintritt, so ist eine vorübergehende Spaltung des zunächst gebildeten unsymmetrischen Peroxyds in Aldehyd und Hydroperoxyd bezw. in Monooxyalkylhydroperoxyd und Aldehyd die Voraussetzung. Das ist aber die Reaktion IIa und IIb des Schemas.

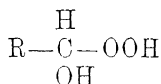
Es entsteht also als zweite Stufe Oxyalkylhydroperoxyd, und dies zerfällt weiterhin in der Hauptsache in Säure und Wasser nach III (siehe auch S. 39):

$$R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-O\,\vdots\,OH \rightarrow R-COOH + H_2O$$

Das bei der Säurebildung abgespaltene Wasser kann übrigens wieder in die Reaktion eintreten, sodaß mit geringsten Wassermengen große Mengen Ozonid gespalten werden können.

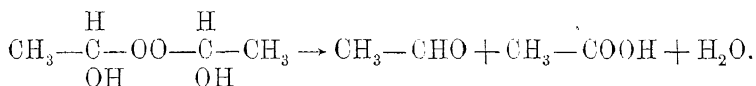
Nebenher findet immer eine geringe Dissoziation statt:

$$R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OOH \rightarrow R-CHO + H_2O_2$$

So erklärt sich das Vorkommen geringer Hydroperoxydmengen in Ozonidspaltprodukten. Wir müssen überhaupt zwischen Aldehyden und H_2O_2 folgendes Gleichgewicht annehmen:

$$R-CHO + H_2O_2 \rightleftarrows R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OOH + RCHO \rightleftarrows R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OO-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-R,$$

ein Gleichgewicht, das immer unter Bedingungen, wo

$$R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OOH$$

nicht weiter zerfallen kann, zugunsten der Di-oxyverbindung liegt, die recht stabil ist.

Schließlich können sich die Oxyalkylhydroperoxyde eben auf Grund des obigen Gleichgewichtes auch nach Reaktion IV mit ihrem zugehörigen Aldehyd zu symmetrischen Di-oxyalkylperoxyden zusammenlagern. So kommt es dann im Falle der Ölsäureozonidspaltung zur Bildung von Dioxynonylperoxyd und „Azelaïnhalbaldehydperoxyd". Wenn diese einmal gebildet sind, so überdauern sie infolge ihrer Beständigkeit die Spaltungsprozedur und werden dann zum Teil im Reaktionsgemisch noch vorgefunden. Das gilt aber nur für Verbindungen mit längerer C-Kette, wo die Peroxyde genügend beständig sind. Die niederen Dioxyalkylperoxyde zerfallen dagegen sehr leicht unter den Bedingungen der Ozonidspaltung. Bei der Spaltung des Di-oxyäthylperoxyds in Gegenwart von Alkali entsteht quantitativ Acetaldehyd und Essigsäure:

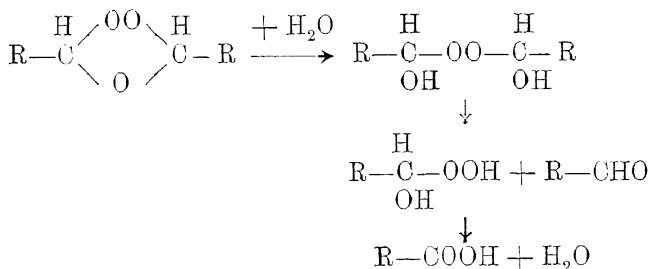
$$CH_3-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OO-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH_3 \rightarrow CH_3-CHO + CH_3-COOH + H_2O.$$

Die Spaltung des Butylenozonids führt zu denselben Produkten und mündet in die Spaltung des Dioxyäthylperoxyds ein. So ergibt sich folgendes einfache Spaltschema für symmetrische Ozonide:

$$R-\overset{H}{C}\begin{array}{c}\diagup OO \diagdown\\ \diagdown\ O\ \diagup\end{array}\overset{H}{C}-R \xrightarrow{+H_2O} R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OO-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-R$$

$$\downarrow$$

$$R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OOH + R-CHO$$

$$\downarrow$$

$$R-COOH + H_2O$$

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang eine Beobachtung Briners (a. a. O.), der aus Äthylenozonid, allerdings vermutlich dimolekularem, Di-oxymethylperoxyd erhielt.

Besonders wichtig ist nun die Klärung folgender Frage: Entstehen die Di-oxyalkylperoxyde wirklich durch Teilhydrolyse von Ozoniden oder vielleicht erst sekundär aus Aldehyd und H_2O_2?

Eine solche sekundäre Entstehung ist deswegen nicht anzunehmen, weil verschiedene Peroxyde wie Azelaïnhalbaldehyd-

peroxyd, dimolekulares Acetonperoxyd und „Lävulinaldehydperoxyd"[1]) unter den Bedingungen der Spaltung aus Aldehyden und H_2O_2 (beim „Lävulinaldehydperoxyd" aus Lävulinsäure + H_2O_2) nicht zu erhalten sind. Sie können also nur im Schoße der Spaltung entstehen.

Was die Beständigkeit der Di-oxyalkylperoxyde anbelangt, so zerfallen diese zwar wie die Ozonide selbst, doch teilweise langsamer. Dennoch ist das kein Beweis dafür, daß sie etwa nicht als Zwischenprodukte entstehen; denn es ist anzunehmen, daß sie im Augenblicke des Entstehens und unter dem Stoße der Zerfallsenergie des Ozonids viel leichter zu weiterer Umsetzung geneigt sind, als wenn sie erst isoliert waren.

Bei Ozoniden, die sich von Olefinen mit Dialkyläthylenbindung ableiten, gestaltet sich der hydrolytische Abbau im Prinzip genau so:

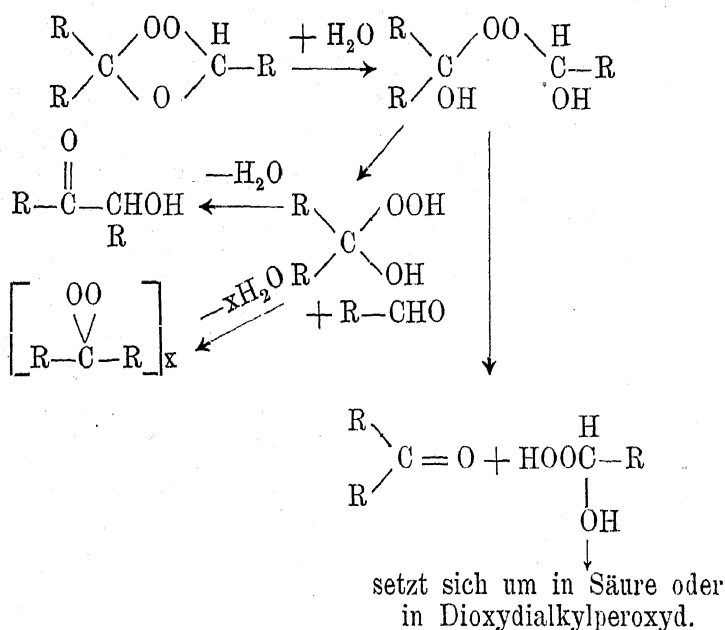
$$R_2C{<}^{OO}_{O}{>}CH{-}R \xrightarrow{+H_2O} R_2C(OH){-}OO{-}CH(OH){-}R$$

$$R_2C(OH){-}OO{-}CH(OH){-}R \longrightarrow R_2C(OOH)(OH) + R{-}CHO$$

$$R_2C(OOH)(OH) \xrightarrow{-H_2O} R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CHOH \quad (R)$$

$$R_2C(OOH)(OH) \xrightarrow{-xH_2O} \left[R{-}\overset{OO}{\overset{\vee}{C}}{-}R\right]_x$$

$$R_2C(OH){-}OO{-}CH(OH){-}R \longrightarrow R_2C{=}O + HOOC(H)(OH){-}R$$

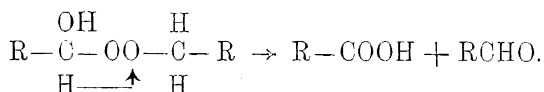
$\downarrow$ setzt sich um in Säure oder in Dioxydialkylperoxyd.

Durch die Ketonkomponente kommt hier noch ein neues Moment hinzu. Aus diesem Teilstück kann nicht wie im Falle des Ölsäureozonids durch Abspaltung von Wasser Säure entstehen. Hier stabilisiert sich vielmehr das nicht existenzfähige

1) Ist in Wirklichkeit Lävulinsäureperoxyd (S. 92).

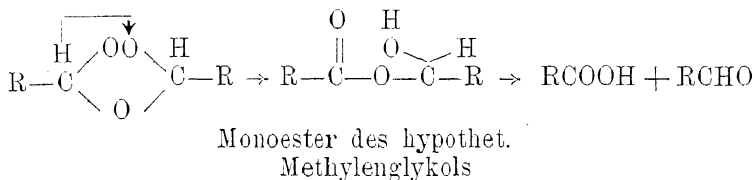
Dialkyloxymethylhydroperoxyd unter Wasserabspaltung zum α-Oxyketon[1]) oder Ketonperoxyd[2]).

So ist die Spaltung der Ozonide als eine einfache, stufenweise erfolgende Hydrolyse anzusehen. Die angeführten Versuche dürften genügen, um das Schema des hydrolytischen Abbaus zu beweisen.

Es soll jedoch eine weitere Möglichkeit der Spaltung wenigstens erörtert werden, die in manchen besonderen Fällen immerhin eine Rolle spielen könnte. Es bestünde nämlich auch die Möglichkeit einer inneren Disproportionierung des Ozonids, etwa wie Oxydialkylperoxyde unter dem Einfluß des zweiwertigen Eisens Säure und Alkohol liefern (S. 47):

$$R-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-OO-\overset{H}{\underset{H}{C}}-R \rightarrow R-COOH + RCHO.$$

Bei Ozoniden käme dann folgender Reaktionsverlauf in Frage:

$$R-\overset{H}{C}\langle\begin{smallmatrix}OO\\O\end{smallmatrix}\rangle\overset{H}{C}-R \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{H}{\underset{}{C}}(OH)-R \rightarrow RCOOH + RCHO$$

Monoester des hypothet.
Methylenglykols

Durch intramolekulare Dehydrierung und Hydrierung könnte als labiles Zwischenprodukt ein Monokarbonsäureester des Aldehydhydrats (Alkylidenglykols) entstehen, der dann in Aldehyd und Säure zerfiele. Aber, wie gesagt, dieser Verlauf kommt besonders wegen des Auftretens von Peroxyden im allgemeinen nicht in Frage. Möglich ist, daß er beim katalytischen oder Selbstzerfall von Ozoniden besonders unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß eine Rolle spielt.

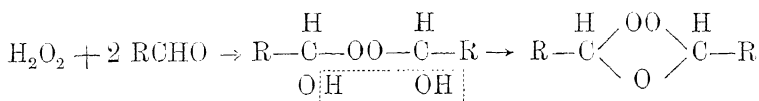
E. Versuche zur Synthese von Ozoniden.

Wenn behauptet wurde, daß die Ozonide hydrolytisch zu Di-oxyalkylperoxyden abgebaut werden können, so sollten sie auch umgekehrt aus diesen durch Wasserentzug zu syntheti-

1) Z. B. beim Citronellalozonid; s. Harries, Ann. 410, 1 (1915).

2) Siehe dazu auch S. 87.

sieren sein. Eine vollständige Synthese eines Ozonids aus Hydroperoxyd und Aldehyd sollte demnach möglich sein:

$$H_2O_2 + 2\,RCHO \rightarrow R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-OO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-R \rightarrow R-\overset{H}{C}\begin{matrix} \diagup OO \diagdown \\ \diagdown\ O\ \diagup \end{matrix}\overset{H}{C}-R$$

Bei der Bildung von *Propylidenperoxyd* durch Einwirkung von P_2O_5 auf *Di-oxypropylperoxyd* (S. 82) hatten wir einen ersten Anhaltspunkt für die Möglichkeit einer solchen Reaktion.

Weitere Versuche in dieser Richtung befinden sich noch in den Anfängen. In der Tat *gelingt* es in einzelnen Fällen, durch längere Einwirkung von Phosphorpentoxyd aus einem Molekül Di-oxyalkylperoxyd ein Molekül Wasser abzuspalten. So entstehen aus Di-oxyheptylperoxyd und Di-oxybutylperoxyd schwerflüchtige Öle, die nach ihren Eigenschaften Ozonide sein könnten. Leider sind die Ozonide höherer symmetrischer Olefine noch nicht bekannt, sodaß bisher noch keine Vergleichsmöglichkeit besteht. Lediglich aus Di-oxyäthylperoxyd wurde ein Körper erhalten, der dem mehrfach-molekularen *Butylenozonid* ziemlich ähnlich ist.

Sollte sich bei der Fortführung dieser Versuche zeigen, daß die synthetischen Körper tatsächlich mit Ozoniden identisch sind, dürfte die Richtigkeit der geäußerten Anschauungen über Konstitution und Spaltung der Ozonide restlos bewiesen sein.

Schlußwort.

Die ihrer Konstitution nach aufgeklärten organischen Peroxyde zeigen, trotzdem sie so einfach gebaute Körper sind, eine große Mannigfaltigkeit in ihren Eigenschaften und Reaktionen. Wenn man bedenkt, daß es sich stets um ein und dieselbe Gruppierung der Sauerstoffatome handelt, deren Einordnung in organische Reste nur wenig variiert, muß diese Mannigfaltigkeit überraschen.

Seit etwa 30 Jahren ist eine große Zahl organischer Peroxyde dargestellt und untersucht worden. Nicht etwa der Reiz eines Ausbaus der Systematik war die Veranlassung zur Gewinnung aller nur erdenkbaren Peroxyde, es war vielmehr die Wichtigkeit der zu erhoffenden Aufschlüsse über den peroxydi-

schen Sauerstoff für verschiedene Probleme der Chemie, die immer wieder zu weiterer Forschung anregte. Ohne Zweifel ist sich A. v. Baeyer, dem wir die grundlegenden Erkenntnisse auf diesem Gebiete verdanken, der allgemeinen Bedeutung seiner Untersuchungen bewußt gewesen.

Fast jedes Peroxyd verhält sich, trotz geringer struktureller Verschiedenheiten, in seinen Umsetzungen und Spaltungen irgendwie bemerkenswert. Dadurch sind die verschiedensten Probleme berührt und befruchtet worden. So haben wichtige Fragen der Katalyse, Oxydoreduktion, Polymerisation, Autoxydation, Refraktion und Absorption durch die Untersuchungen über Peroxyde mancherlei willkommene Förderung erfahren.

Die in der vorliegenden Abhandlung geschilderten Untersuchungen erstrecken sich in erster Linie auf die Gewinnung und genaue chemische sowie physikalisch-chemische Charakterisierung der mit verhältnismäßig einfachen Mitteln erhältlichen Alkylperoxyde. Allein mit der Gewinnung einer gesicherten experimentellen Grundlage ist die Hauptarbeit keineswegs getan. Immerhin darf aber gesagt werden, daß durch den Ausbau der Methodik und durch die erzielten neuen Ergebnisse die Voraussetzungen für eine weitere erfolgreiche Forschung auf diesem Gebiet gegeben sind. Ein wesentliches Ergebnis hat, wie wir hoffen, die systematische Untersuchung organischer Peroxyde schon jetzt gebracht. Aus Gründen der Sachlichkeit wurde mit der im folgenden umrissenen Anschauung bisher etwas zurückgehalten, doch sei sie nunmehr, da sie eine brauchbare Arbeitshypothese für den Fortgang der Untersuchungen bedeuten dürfte, hier in ihren Grundzügen erörtert:

Es gibt zwei Gruppen von OO-Alkylverbindungen. Die eine ist nunmehr gut bekannt und an einer großen Zahl von Verbindungen eingehend erforscht: es sind dies die Alkylperoxyde, die sich vom Hydroperoxydtypus ableiten. Dazu gehören auch die Ozonide, was als eines der wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Untersuchung zu betrachten ist.

Außerdem aber — und dies ist der Kern der Hypothese — gibt es noch einen zweiten Typus von OO-Alkylverbindungen, der vom „Hydroperoxydtypus“ verschieden ist. Diese Verbindungen seien als „Alkyloxoxyde“ bezeichnet. Für ihre Existenz fehlen vorläufig noch sichere experimentelle Anhaltspunkte.

Dennoch spricht uns ihre Bildung bei verschiedenen Reaktionen in recht überzeugender Weise an. Es ist ein mehr gefühlsmäßiger Schluß, der sich aus dem Verhalten vieler Körper gegenüber irgendwie aktiviertem Sauerstoff ziehen läßt, daß dabei eine besondere „Oxoxydform“ auftreten muß. Wie bereits früher mehrfach erwähnt wurde, hat es an Versuchen, eine isomere Form von Hydroperoxyd und von Alkylperoxyden aufzufinden, und auch an Vorschlägen zu ihrer Formulierung nicht gefehlt. Aber alle diese Versuche der Formulierung scheiterten letzten Endes an den Grenzen der Ausdrucksmöglichkeiten, welche die klassische Valenzlehre bietet. Die neueren Anschauungen über die chemische Bindung ermöglichen jedoch die zwanglose Formulierung solcher „isomeren Peroxyde“ mittels der Elektronenformeln, wie sie auf den Seiten 98, 123, 144, 149 und 150 angewendet wurden.

Gerade dieser noch nicht sicher bekannte Typus von Sauerstoffverbindungen dürfte von großer Bedeutung für die in der Natur uns entgegentretenden Reaktionen aktivierten Sauerstoffs sein.

In der Einleitung habe ich schon hervorgehoben, daß nach dem heutigen Stande der Forschung mit berechtigtem Grund bei der Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen im Licht als Zwischenprodukt auf dem Wege von der Kohlensäure zum Formaldehyd ein Peroxyd anzunehmen ist. Auch Photooxydationen unter Bildung peroxydischer Sauerstoffverbindungen wurden von verschiedenen Seiten als „Modellversuche“ durchgeführt. In erster Linie wurden diese Versuche im Hinblick auf den sie vermittelnden Katalysator, nicht so sehr auf die Reaktionsprodukte unternommen. Wir wissen z. B. heute aus vielen Untersuchungen mit ziemlicher Sicherheit, daß bei der Assimilation der atmosphärischen Kohlensäure eine peroxydische Umwandlung des CO_2 durch eine photochemische Reaktion erfolgen muß. Die Umsetzung dieses Peroxydes (vielleicht bilden sich auch zwei Peroxyde, eines aus CO_2 und ein vielleicht isomeres Hydroperoxyd, die miteinander reagieren) könnte dann in einer peroxydatischen Reaktion erfolgen. Verschiedene Peroxyde sind bereits von mehreren Forschern in den Bereich dieser Erörterungen gezogen worden. Es ist aber noch kein Peroxyd bekannt, das in Formaldehyd und O_2 zerfällt. Gleichwohl darf man, aufbauend auf die Kenntnis der

einfachen Peroxyde, die Hoffnung hegen, dem bis jetzt noch ziemlich problematischen Reaktionsmechanismus der CO_2-Spaltung in den Pflanzen auch auf chemisch-experimentellem Wege näherkommen zu können.

Es ist dem menschlichen Geist gelungen, selbst verwickelte Zusammenhänge des Naturgeschehens aufzudecken und in ihrer ursächlichen Verknüpfung zu verstehen. Das Problem der denkbar vollkommensten Ausnutzung der Sonnenenergie zur Schaffung organischer Materie ist von der Natur in anscheinend so einfacher und doch immer noch nicht enträtselter Weise gelöst worden. Noch heute ist die Menschheit die Nutznießerin jener umgewandelten Sonnenenergie, die in vergangenen Erdperioden aufgespeichert wurde. Mit wachsendem Verbrauch dieser gewaltigen Kohlenstoff-Reserve wird das Problem der wirtschaftlichen Ausnutzung der Sonnenenergie zu einer Lebensfrage der Menschheit. Wohl zeigt uns die Pflanze, daß die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie in vorbildlicher Weise gelöst werden kann; aber noch ungeheurer Anstrengungen wird es bedürfen, bis es gelingt, der Natur dieses Geheimnis zu entreißen. Und wenn der Wissenschaft die Lösung des Rätsels gelingen sollte, wie weit wird alsdann der Weg noch sein bis zur wirtschaftlich lohnenden Nachahmung des Prozesses? Jede Untersuchung über die zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff sich abspielenden Wandlungen und Wechselwirkungen und über die dabei vermitttelnd eingreifenden Katalysatoren bildet einen Beitrag zur Lösung dieses gewaltigen Problems. Für den Forscher aber gewinnt die chemische Arbeit auf diesem Gebiet dadurch einen besonderen Reiz, daß sie, selbst ohne unmittelbar darauf abzuzielen, auch jenen Kernfragen der allgemeinen Biologie, den Fragen der Zellatmung und des Stoffaufbaus, zugute kommen muß.

Im ewig kreisenden Umsatz zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff liegt das Fortbestehen alles Lebens begründet. Keine Mühe darf zu groß sein, die überaus mannigfachen Wechselwirkungen und die zahllosen Verbindungen dieser wahren Lebenselemente zu untersuchen. In solchem Sinne will auch die Erforschung der organischen Peroxyde zur Erweiterung und Vertiefung unserer Kenntnisse jener sowohl chemisch wie auch biologisch unerschöpflichen Beziehungen beitragen.

Autorenverzeichnis.

Sachverzeichnis.